

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-170487

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl. : B01J 23/58
B01D 53/94
B01J 23/63
B01J 23/66
B01J 35/04
F01N 3/08
F01N 3/28

(21)Application number : 11-356673

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 15.12.1999

(72)Inventor : TANAKA TOSHIYUKI
HATANAKA YOSHIO
SUDA AKIHIKO
TAKAHASHI NAOKI
YAMAMOTO TOSHIO

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for purifying an exhaust gas which has high capability to purify NOX and high resistance to sulfur poisoning.

SOLUTION: In an exhaust gas purification catalyst which is constituted of a carrier, a NOX-absorbing/storing material comprising at least one of alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements, each being supported on the carrier, and a noble metal supported on the carrier, the carrier is a porous body having fine pores. The porous body is characterized in that (1) the center pore diameter of the fine pores mentioned above is in the range of 2 to 100 nm and at least a portion of fine pores forms communication paths communicating in a three-dimensional reticular form and the communication paths are random and have a three-dimensional reticular structure and (2) no fiber-like structure is substantially included.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the catalyst for emission gas purification constituted with the noble metals supported by this support at the alkali metal and alkaline earth metal which were supported by support and this support and the NOX occlusion material of rare earth elements which consists of a kind at least, and a list It is in within the limits whose main pole diameter of said pore is 2nm - 100nm. the porous body in which said a part of support [at least] has pore -- it is -- (1) -- the free passage path with which said a part of pore [at least] is connected in the shape of [of three dimensions] a mesh -- accomplishing -- said free passage path -- random -- a three-dimensional network -- having -- (2) -- the catalyst for emission gas purification characterized by being the porous body which does not have fibrous structure substantially.

[Claim 2] The catalyst for emission gas purification according to claim 1 to which said pore is characterized by forming an aspect ratio in a particle gap of condensation of three or less particle in the porous body which has said pore.

[Claim 3] The catalyst for emission gas purification according to claim 2 characterized by said particle being a crystal grain child of an oxide in the porous body which has said pore.

[Claim 4] The catalyst for emission gas purification according to claim 2 or 3 to which said oxide is characterized by being the oxide and/or the multiple oxide of an alumina, a zirconia, a titania, an iron oxide, Seria, and a magnesia which consist of any one or more sorts at least.

[Claim 5] The catalyst for emission gas purification according to claim 2 to 4 to which said porous body is characterized by including a kind as an addition component at least among rare earth elements, alkaline earth metal, and IV group element.

[Claim 6] The catalyst for emission gas purification according to claim 5 to which said rare earth elements are characterized by being a lanthanum.

[Claim 7] The catalyst for emission gas purification according to claim 1 characterized by said alumina system porous body being spongy structure by said porous body consisting of an alumina system porous body.

[Claim 8] The catalyst for emission gas purification according to claim 7 to which said alumina system porous body is characterized by the amorphous thing.

[Claim 9] The catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 8 to which 70% or more of the volume of the pore in a 2nm - 100nm pole diameter field is characterized by being in a 2nm - 20nm pole diameter field in the porous body which has said pore.

[Claim 10] The emission-gas-purification approach characterized by arranging the catalyst for emission gas purification according to claim 1 to 9 in the exhaust gas of a hyperoxia ambient atmosphere, carrying out occlusion of the NOX contained in said exhaust gas to said NOX occlusion material, making NOX by which occlusion was carried out to said NOX occlusion material emit, and carrying out reduction purification of said NOX by fluctuating the air-fuel ratio of said exhaust gas from SUTOIKI to an overfuel side periodically.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst for emission gas purification and the emission-gas-purification approach of purifying the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile. In more detail In the exhaust gas of hyperoxia, namely, the carbon monoxide contained in exhaust gas (CO), It is related with the catalyst for emission gas purification and the emission-gas-purification approach of carrying out reduction purification of the nitrogen oxides (NOX) in the exhaust gas containing oxygen more superfluous than the amount of oxygen required to oxidize completely reducibility components, such as hydrogen (H₂) and a hydrocarbon (HC), efficiently.

[0002]

[Description of the Prior Art] The three way component catalyst which performs oxidation of CO and HC and reduction of NOX to coincidence, and purifies exhaust gas as a catalyst for emission gas purification of an automobile conventionally is used. The porosity support layer which becomes the heat-resistant base material which consists of cordierite etc., for example from gamma-alumina as such a three way component catalyst is formed, and the thing which made the porosity support layer support catalyst noble metals, such as platinum (Pt) and a rhodium (Rh), is known widely. Moreover, Seria (cerium oxide) with oxygen occlusion ability is used together, and the three way component catalyst (refer to JP,6-75675,B) which raised low-temperature activity is also known. However, if this catalyst is put into hot exhaust gas for a long time, since the capacity to carry out the oxidation reduction reaction of the carbon monoxide (CO) with which noble metals are contained in a lifting and the exhaust gas of noble metals in grain growth, hydrogen (H₂) and a hydrocarbon (HC), and the nitrogen oxides (NOX) to coincidence will decline, this is considered to be the cause of an elevated-temperature endurance fall of a three way component catalyst.

[0003] On the other hand, promising ** of the so-called lean burn which the carbon dioxide in the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile, (CO₂) is made a problem, and carries out lean combustion in a hyperoxia ambient atmosphere from a viewpoint of earth environmental protection as the solution is carried out in recent years. In this lean burn, in order that fuel consumption may improve, use of a fuel is reduced, and generating of CO₂ which is that combustion gas can be controlled.

[0004] On the other hand, in theoretical air fuel ratio (SUTOIKI), an air-fuel ratio carries out the oxidation reduction reaction of CO, HC, and NOX in exhaust gas to coincidence, as for the conventional three way component catalyst, does not purify them, and said three way component catalyst does not show sufficient purification engine performance to reduction removal of NOX under the hyperoxia ambient atmosphere of the exhaust gas at the time of lean burn. For this reason, development of the catalyst which can purify NOX under a hyperoxia ambient atmosphere, and a purification system is desired.

[0005] Then, this invention persons have proposed previously the catalyst for emission gas purification (JP,5-317652,A) which supported alkaline earth metal and Pt to porosity support, such as an alumina, and the catalyst for emission gas purification (JP,5-168860,A) which supported a lanthanum and Pt to porosity support. According to these catalysts for emission gas purification, occlusion of NO_x is carried out to the oxide of alkaline earth metal, or the oxide (NOX occlusion material) of a lanthanum, and since it reacts with reducibility components, such as HC, CO, H₂, etc. which are generated in SUTOIKI or the transient region by the side of rich (condition with few **** ratios than SUTOIKI), and is purified, it excels in the purification engine performance of NOX at the Lean side at the Lean side.

[0006] However, in exhaust gas, the sulfur oxide (SOX) which the sulfur (S) contained in a fuel burned and generated is contained. It oxidizes with a catalyst metal by the Lean side, and a reaction with a steam is also added, and sulfite ion and sulfate ion generate this SOX. And if these ion reacts with NOX occlusion

material, NOX occlusion material will change to a sulfite or a sulfate. This is called sulfur poisoning. Sulfur poisoning is considered to be the cause of the purification degradation of NOX in order to spoil a NOX occlusion operation of NOX occlusion material. Moreover, if a sulfite and a sulfate are heat-treated by reducing atmosphere, these matter will emit a sulfur content and will return to activity again NOX occlusion material. However, when grain growth is carried out in the state of a sulfite or a sulfate, even if it heat-treats by reducing atmosphere, it is hard to emit a sulfur content, and a pile to return in activity NOX occlusion material.

[0007] moreover, it is the actual condition that the catalyst for emission gas purification (it also calls elevated temperature endurance by this detail letter) to which the purification engine performance of NOX does not fall even if the catalyst for emission gas purification it becomes possible even for a heavy load to Lean operate, and which is alike, follows and has the still higher purification engine performance of NOX comes be search for, and it has the high purification engine performance of NOX also in elevated temperature exhaust gas and it is put to such hot exhaust gas by amelioration of engine combustion of these days for a long time is also search for.

[0008] However, if the catalyst for emission gas purification is put to hot exhaust gas for a long time, since the capacity for noble metals to advance a lifting and said oxidation reduction reaction of noble metals in grain growth will decline, this is considered to be the cause of an elevated-temperature endurance fall of the catalyst for emission gas purification.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the places made into the purpose of this invention are "control of grain growth of the sulfite generated by the reaction of SOX and NOX occlusion material, or a sulfate", and/or "control of grain growth of noble metals which takes place especially in elevated-temperature exhaust gas", and are offer the catalyst for emission gas purification and the emission-gas-purification approach of have the NOX purification engine performance high as the result, high sulfur-proof poisoning nature, and high elevated-temperature endurance.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The alkali metal and alkaline earth metal with which this invention persons were wholeheartedly supported by support and this support as a result of examination, and the NOX occlusion material of rare earth elements which consists of a kind at least, By using support as the porous body which has specific structure in the catalyst for emission gas purification constituted with the noble metals supported by this support at the list It found out that the catalyst for emission gas purification and the emission-gas-purification approach of having the high NOX purification engine performance, high sulfur-proof poisoning nature, and high elevated-temperature endurance in a surprising thing were acquired. That is, the engineering construction and the operation effectiveness of this invention are as follows. However, about the mechanism of action, presumption is much included, and, as for whether it is the right, the mechanism of action does not restrict this invention, as for no.

[0011] The alkali metal and alkaline earth metal with which the catalyst for emission gas purification concerning claim 1 was supported by support and this support, and the NOX occlusion material of rare earth elements which consists of a kind at least, In the catalyst for emission gas purification constituted with the noble metals supported by this support at the list It is in within the limits whose main pole diameter of said pore is 2nm - 100nm. the porous body in which said a part of support [at least] has pore -- it is -- (1) -- the free passage path with which pore distribution is sharp and said a part of pore [at least] is connected in the shape of [of three dimensions] a mesh -- accomplishing -- said free passage path -- random -- a three-dimensional network -- having -- (2) -- it is characterized by being the porous body which does not have fibrous structure substantially.

[0012] The following operations are presumed when the support of the catalyst for emission gas purification is a porous body which has the property of the above (1) and (2). In the porous body which has pore, since an exhaust gas component can be certainly incorporated in the catalyst for emission gas purification, without being able to make support support NOX occlusion material and noble metals certainly, and causing lock out of pore further, when the main pole diameter of - pore is 2nm or more, the emission gas purification by the oxidation reduction reaction can be caused certainly.

- Since SOX and the NOX occlusion material which are contained in exhaust gas when the main pole diameter of pore is 100nm or less control the grain growth of a sulfite or a sulfate reacted and generated and can carry out [detailed]-izing of it, it becomes that it is easy to be decomposed when fluctuating the air-fuel ratio of exhaust gas from SUTOIKI to an overfuel side, and the fall of the NOX occlusion ability of NOX occlusion material can be suppressed.

- Since grain growth of the noble metals which happen especially in elevated-temperature exhaust gas when the main pole diameter of pore is 100nm or less can be controlled, the catalyst ability fall of noble metals can be suppressed.

- It can be stabilized in high distribution and support can be made to support the noble metals which have catalyst ability by a part of pore's [at least] constituting the free passage path which stands in a row in the shape of [of three dimensions] a mesh, and said free passage path being random and having a three-dimensional network.

[0013] Moreover, although it becomes easy to carry out grain growth under an elevated temperature even if noble metals will become are easy to be supported in the crystal face which exists along with a grain direction and noble metals will be supported by high distribution, if a porous body has fibrous structure Since the porous body used as support of the catalyst for emission gas purification concerning this invention does not have fibrous structure substantially, the catalyst ability fall of noble metals can be suppressed especially to the bottom of an elevated temperature from grain growth of the noble metals resulting from said fibrous structure not taking place. Since "control of grain growth of the sulfite generated by the reaction of SOX and NOX occlusion material or a sulfate" and/or "control of grain growth of noble metals which takes place especially in elevated-temperature exhaust gas" can be attained according to the above operation, holding certainly the NOX occlusion ability of NOX occlusion material, and the catalyst ability of noble metals, it can consider as the catalyst for emission gas purification which has the high NOX purification engine performance, high sulfur-proof poisoning nature, and high elevated-temperature endurance.

[0014] The catalyst for emission gas purification concerning claim 2 is characterized by forming an aspect ratio in a particle gap for said pore of condensation of three or less particle in the porous body which has said pore. Since it can be stabilized in high distribution and support can be made by this to support the noble metals which have catalyst ability especially, it can consider as the catalyst for emission gas purification which has the high NOX purification engine performance especially.

[0015] The catalyst for emission gas purification concerning claim 3 is characterized by said particle being a crystal grain child of an oxide in the porous body which has said pore. Since the crystal face exists in support and it is hard coming to move noble metals to a carrier surface by this, condensation of the noble metals under an elevated temperature is controlled, and it can consider as the catalyst for emission gas purification which has the high NOX purification engine performance especially.

[0016] The catalyst for emission gas purification concerning claim 4 is characterized by said oxide being the oxide and/or the multiple oxide of an alumina, a zirconia, a titania, an iron oxide, Seria, and a magnesia which consist of any one or more sorts at least. Since the oxide of said instantiation can be used convenient as a particle which constitutes porosity, it can consider as the catalyst for emission gas purification which can use advantageously said alumina, a zirconia, a titania, an iron oxide, Seria, and a magnesia.

[0017] The catalyst for emission gas purification concerning claim 5 is characterized by said porous body containing a kind as an addition component at least among rare earth elements, alkaline earth metal, and IV group element. Thereby, since the thermal resistance of a porous body and various properties can be adjusted, the thermal resistance of the catalyst for emission gas purification and various properties can also be adjusted.

[0018] The catalyst for emission gas purification concerning claim 6 is characterized by said rare earth elements being lanthanums. Thereby, since the thermal resistance of a porous body can be raised, it can consider as the catalyst for emission gas purification which has high thermal resistance especially.

[0019] It is characterized by said alumina system porous body of the catalyst for emission gas purification to which the catalyst for emission gas purification concerning claim 7 requires said alumina system porous body for that it is spongy structure and claim 8 by said porous body consisting of an alumina system porous body being amorphous. Since pore consists of concave surfaces when it is spongy structure, although an alumina system porous body is amorphous, a noble-metals grain can be made to exist in stability in pore. Therefore, since grain growth of the noble metals which happen especially in elevated-temperature exhaust gas can be controlled, it can consider as the catalyst for emission gas purification which has the high NOX purification engine performance.

[0020] It is characterized by the catalyst for emission gas purification concerning claim 9 having 70% or more of the volume of the pore in a 2nm - 100nm pole diameter field in a 2nm - 20nm pole diameter field in the porous body which has said pore. Since SOX and the NOX occlusion material which are contained in exhaust gas control more certainly the grain growth of a sulfite or a sulfate reacted and generated and can carry out [detailed]-izing of it by this, it becomes easy to decompose, and the fall of the NOX occlusion ability of NOX occlusion material can be suppressed more. Moreover, since grain growth of the noble

metals which happen especially in elevated-temperature exhaust gas can be controlled more certainly, the catalyst ability fall of noble metals can be suppressed more. It can consider as the catalyst for emission gas purification which has the high NOX purification engine performance, high sulfur-proof poisoning nature, and high elevated-temperature endurance thereby especially.

[0021] The emission-gas-purification approach concerning claim 10 arranges the catalyst for emission gas purification which has the aforementioned operation in the exhaust gas of a hyperoxia ambient atmosphere (air-fuel ratio (A/F) ≥ 18 (Air Fuel weightratio)). By carrying out occlusion of the NOX contained in said exhaust gas to said NOX occlusion material, and fluctuating the air-fuel ratio of said exhaust gas from SUTOIKI to an overfuel side periodically While making NOX by which occlusion was carried out to said NOX occlusion material emit and carrying out reduction purification of said NOX, it is characterized by making a sulfite and a sulfate decompose. Since "decomposition of the sulfite and sulfate which are generated by the reaction of SOX and NOX occlusion material" can be promoted by this, holding certainly the NOX occlusion ability of said NOX occlusion material, and the catalyst ability of noble metals, it can consider as the high NOX purification engine performance and the emission-gas-purification approach of having high sulfur-proof poisoning nature.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Although the gestalt of operation concerning this invention is illustrated below, this invention is not limited to the gestalt of the following operations, either, and can be suitably changed within limits (matter which specifies invention) by which it is characterized [of said this invention].

[0023] [Support] The "support" which is the constituent of the catalyst for emission gas purification concerning this invention is explained in full detail first. the free passage path with which a part of support [at least] of the catalyst for emission gas purification concerning this invention is in within the limits whose main pole diameter of (1) pore it is the porous body which has pore and is 2nm - 100nm, and a part of pore [at least] is connected in the shape of [of three dimensions] a mesh -- accomplishing -- a free passage path -- random -- a three-dimensional network -- having -- (2) -- it is the porous body which does not have fibrous structure substantially.

[0024] By making support support NOX occlusion material and noble metals certainly, and incorporating an exhaust gas component certainly in the catalyst for emission gas purification, without causing lock out of pore further, the main pole diameter of the pore of the porous body used as support is 2nm or more in order to cause an oxidation reduction reaction certainly.

[0025] Moreover, the main pole diameter of said pore is 100nm or less for the purpose of control of grain growth of the sulfite by which SOX and the NOX occlusion material which are contained in exhaust gas react, and are generated, or a sulfate, and the control of grain growth of noble metals which takes place especially in elevated-temperature exhaust gas.

[0026] In addition, it asks for "the main pole diameter" and the "meso pore volume" which are indicated on these specifications from the pore distribution curve evaluated by the following approaches. Pore evaluated the field 3.5nm or more mainly using the method of mercury penetration (ASTM D 4284-92; Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry). The surface tension of the mercury used when computing pore distribution from a pressure and the amount of press fits, and a contact angle are 480d [cm] /and 140 degrees, respectively. With the pore distribution curve in this specification, a pore diameter is plotted for an axis of abscissa, and each press fit data is plotted for an axis of ordinate as differential ($\Delta V / \Delta \log D$: here V pore volume and D pore diameter) of accumulation pore volume distribution. Moreover, the field 3.5nm or less created nitrogen adsorption isotherm with the equipment and the measuring method which are shown below, and was evaluated. It was made for creation of nitrogen adsorption isotherm to be the following. Installation to vacuum Rhine of nitrogen gas and installation to a sample tubing can be automatically performed now using the equipment by which a pressure sensor (MKS, Baratron 127AA, range 1000mmHg) and two control valves (MSK, 248A) were connected to glass vacuum Rhine. The sample was paid to liquid nitrogen, it connected with vacuum Rhine, and the glass sample tubing was deaerated at the room temperature for about 2 hours, and was set to 10-4mmHg. After it opened the control valve of a sample tubing after soaking the sample tubing in liquid nitrogen, introducing the nitrogen gas of place constant pressure into the vacuum Rhine section and stabilizing a pressure, and the pressure became fixed, equilibrium pressure (equilibrium pressure repeated the actuation with 16-18 same points in the range of 0 - 760mmHg) was recorded. Nitrogen adsorption isotherm was created by plotting the nitrogen amount of adsorption calculated from this equilibrium pressure and pressure variation. The pore distribution curve in this specification is nitrogen adsorption

isotherm to Cranston-Incaly. It asks by law. Based on the pore distribution curve searched for as mentioned above, "the main pole diameter" indicated on these specifications means "the pore diameter which shows the maximum peak" in a pore distribution curve.

[0027] Moreover, since a part of pore [at least] constitutes the free passage path which stands in a row in the shape of [of three dimensions] a mesh, a free passage path is random and it has the three-dimensional network, it can be stabilized in high distribution and support can be made to support the noble metals which have catalyst ability. Such a porous body differs from an FSM porous body given in JP,10-87319,A. That is, an FSM porous body has structural pore with the crease curvature of for example, SiO₂ sheet, has the pore which was equal to 1 shaft orientations, is this point and is clearly different from the porous body used for the catalyst for exhaust gas concerning this invention.

[0028] Furthermore, since it becomes easy to carry out grain growth under an elevated temperature even if noble metals become will be easy to be supported in the crystal face which exists along with a grain direction if it has fibrous structure as for a porous body and noble metals are supported by high distribution, as for the porous body used as support of the catalyst for emission gas purification concerning this invention, it does not have fibrous structure substantially. Here, the fibrous particle to which the aspect ratio "which does not have fibrous structure substantially" exceeds 3 condenses, and it means not having the structure which forms pore and changes between the fibrous particle. Thereby, the catalyst ability fall of noble metals can be suppressed especially to the bottom of an elevated temperature from grain growth of the noble metals resulting from fibrous structure not taking place.

[0029] By using the porous body which has the above configuration as support of the catalyst for emission gas purification Holding certainly the NOX occlusion ability of NOX occlusion material, and the catalyst ability of noble metals Since "control of grain growth of the sulfite generated by the reaction of SOX and NOX occlusion material or a sulfate" and/or "control of grain growth of noble metals which takes place especially in elevated-temperature exhaust gas" can be attained The high NOX purification engine performance, high sulfur poisoning endurance, and high elevated-temperature endurance can be given to the catalyst for emission gas purification.

[0030] If it is the porous body of said configuration, it can use that there is no limit as support of the catalyst for emission gas purification concerning this invention, but preferably, as shown in the mimetic diagram of drawing 1 , pore 2 is the porous body of a configuration of that the aspect ratio was formed in the particle gap of condensation of three or less particle 1. Drawing 1 shows typically the state of aggregation of the particle 1 which is visible to the outermost surface, does not mean that each particle 1 is condensing on the same flat surface, and shows typically signs that stand in a row in the shape of a mesh in three dimensions, and it is condensing.

[0031] Moreover, since an aspect ratio can be stabilized in high distribution and can make support support the noble metals which have catalyst ability with the configuration of the gap which is three or less and was formed by condensation of such a particle 1, the particle 1 shown in drawing 1 can give the high NOX purification engine performance to the catalyst for emission gas purification.

[0032] As for a particle 1, it is desirable that he is the crystal grain child of an oxide. Since the crystal face exists in support and it is hard coming to move noble metals to a carrier surface by this, condensation of the noble metals under an elevated temperature is controlled, and the high NOX purification engine performance can be given to the catalyst for emission gas purification. As said oxide, the oxide and/or the multiple oxide of an alumina, a zirconia, a titania, an iron oxide, Seria, and a magnesia which consist of any one sort at least can be mentioned suitably. That is, for example, you may be a multiple oxide like an aluminum magnesium spinel porous body.

[0033] Furthermore, the thermal resistance of the catalyst for emission gas purification and various properties can be suitably adjusted by making the porous body which has the structure shown in drawing 1 contain a kind as an addition component at least among rare earth elements, alkaline earth metal, and IV group element, and adjusting various properties, such as a configuration of the particle which constitutes the thermal resistance of a porous body, and a porous body, and pore structure. Especially as said rare earth elements, a lanthanum is desirable, and since the thermal resistance of a porous body can be raised, high thermal resistance can be given to the catalyst for emission gas purification.

[0034] As mentioned above, although the porous body used as support of the catalyst for emission gas purification concerning this invention was explained in full detail based on drawing 1 As described above, a part of support [at least] is in within the limits whose main pole diameter of (1) pore is 2nm - 100nm. the free passage path with which a part of pore [at least] is connected in the shape of [of three dimensions] a mesh -- accomplishing -- a free passage path -- random -- a three-dimensional network -- having -- (2) -- as

long as it is the porous body which does not have fibrous structure substantially, you may be the porous body of structure as shown in drawing 2. That is, it consists of an alumina system porous body which has pore 12, and an alumina system porous body is spongy structure, and consists of an amorphous substance. [0035] Since pore consists of concave surfaces when it is spongy structure, although an alumina system porous body is amorphous, a noble-metals grain can be made to exist in stability in pore. Therefore, since grain growth of the noble metals which happen especially in elevated-temperature exhaust gas can be controlled, the high NOX purification engine performance can be given to the catalyst for emission gas purification.

[0036] As mentioned above, although the structure of the porous body used as support of the catalyst for emission gas purification concerning this invention was explained using drawing 1 and drawing 2, it is desirable that 70% or more of the volume of the pore which is to a 2nm - 100nm pole diameter field in the case of which is in a 2nm - 20nm pole diameter field. Thereby, SOX and the NOX occlusion material which are contained in exhaust gas can control more certainly the grain growth of a sulfite or a sulfate reacted and generated, and can suppress more the fall of the NOX occlusion ability of NOX occlusion material. Moreover, grain growth of the noble metals which happen especially in elevated-temperature exhaust gas can be controlled more certainly, and the catalyst ability fall of noble metals can be suppressed more. Thereby, the NOX purification engine performance, high sulfur-proof poisoning nature, and elevated-temperature endurance can be further given to the catalyst for emission gas purification.

[0037] Next, the manufacture approach of the porous body used as support of the catalyst for emission gas purification concerning this invention is explained. A porous body is obtained by performing (3) "(1) Preparation process which prepares the constituent which turns into an oxide by the pyrolysis", "(2) Aging process which predetermined time maintenance of said constituent is carried out [process] above a room temperature, and makes a precursor generate", and "the baking process which calcinates said precursor" explained in full detail below in order of the process of (1), (2), and (3).

[0038] "(1) preparation process for which the constituent which turns into an oxide by the pyrolysis is prepared" -- the constituent (constituent which turns into an oxide by the pyrolysis) prepared at this process consists of what carried out the solvation preferably including a solvent. And as this solvent, kinds of kinds of water, monohydric alcohol, dihydric alcohol, and trihydric alcohol, such mixture or water, and monohydric alcohol or such mixture are desirable. It is the case where water is used as a solvent, more preferably. As the above-mentioned monohydric alcohol, as dihydric alcohol, ethylene glycol, propylene glycols, those polymers, etc. can be mentioned, and a methanol, ethanol, propanol, etc. can be mentioned for a glycerol etc. as trihydric alcohol.

[0039] As matter (matter which serves as oxide by the pyrolysis) which carries out a solvation, it consists of a kind at least, or this is made into a principal component, and the thing of aluminum, a zirconium, titanium, iron, a cerium, the hydroxide of magnesium and an aluminum salt, a zirconium salt, a titanium salt, iron salt, a cerium salt, and the magnesium salt which contains a kind as an addition component at least among rare earth elements, alkaline earth metal, and IV group element is mentioned to this principal component. As for such a hydroxide and salts (a sulfate, nitrate, etc.), being immersed into a solvent is desirable. And as for the constituent immersed into the solvent, it is more desirable that it is the precipitate made to generate from an aluminum salt, a zirconium salt, a titanium salt, iron salt, a cerium salt, and magnesium salt.

[0040] In order to make the above-mentioned precipitate generate, neutralizers, such as ammonia, can be added in the water solution of the salt shown above, and it can be made to adjust and generate pH. Although it is different about pH adjustment with the class of the raw material water solution to be used or neutralizer, when it is referred to as "eight or more pH" in considering as the structure shown in drawing 1, for example when ammonia adjusts pH, using an aluminum sulfate as a raw material, and considering as the structure shown in drawing 2, it is desirable to be referred to as "pH 3-4.5." In addition, at this preparation process of (1), in order to adjust various properties, such as the thermal resistance of the porous body of the structure shown in drawing 1, and acid-base nature, a kind can also be added as an addition component at least among rare earth elements, alkaline earth metal, and IV group element. Specifically, Lantana, a magnesia, calcia, the barrier, a titania, a silica, a zirconia, etc. can be added.

[0041] (2) "the aging process which carries out predetermined time maintenance of said constituent above a room temperature" -- this aging process is a process which predetermined time (0.5 - 200 hours) maintenance of the constituent prepared at the process of the above (1) is carried out [process] above a room temperature (10 degrees C or more), and makes a precursor generate. In this process, it is desirable to make a precursor generate in the ambient atmosphere near saturated steam or saturated steam, and it is desirable as saturated steam to use a steam.

[0042] As temperature of the above-mentioned steam, 200 degrees C or less (preferably 80-150 degrees C, more preferably 100-130 degrees C) are desirable, and the maturing time is 0.5 - 200 hours. At the relation between the above-mentioned temperature and maturing time, they are "5 - 200 hours", etc. at 25 degrees C in 80 degrees C by 120 degrees C for "2 - 30 hours" for "0.5 - 10 hours", for example. (Still more nearly technically, maturing time can be said that the maturing time beyond this is irrational from an economical viewpoint, although effectiveness is accepted also as more than this.)

[0043] By adopting this aging process, the precursor of the porous body concerning this invention, i.e., the porous body which has the description of "being in within the limits whose main pole diameter is 2nm - 100nm, and a part of pore [at least] constituting the free passage path which stands in a row in the shape of [of three dimensions] a mesh, and a free passage path being random, and having a three-dimensional network and not having fibrous structure substantially", can be obtained.

[0044] (3) "the baking process which calcinates said precursor" -- it is a process which calcinates the precursor obtained at the aging process of the above (2), and this baking process is a process which removes a solvent component, maintaining the particle array in a precursor in a detail. As a burning temperature, although it changes with classes of porous body etc., it is 300-1200 degrees C, and when manufacturing especially an alumina system porous body, it is 400-1200 degrees C.

[0045] As mentioned above, at least, although manufacture of the porous body used as support of the catalyst for emission gas purification concerning this invention is made according to the process of aforementioned (1) - (3), it can also incorporate the following "separation processes", "washing processes", and "desiccation processes" between the "aging process" of the above (2), and the "baking process" of the above (3).

[0046] "Separation process" Following the aging process of the above (2), this process is a solvent and a dissociating process, for example, can perform the precursor after aging with a filtration process or a centrifuge method. However, it can carry out for accumulating and this separation process can also be skipped [which also gathers the effectiveness of the next "baking process" of (3)]. Moreover, separation which destroys the particle array in the precursor obtained at the aging process is not desirable.

[0047] "Washing process" This process is a process which carries out washing removal of the subgeneration salt generated following the aging process of the above (2) in addition to the precursor made into the purpose. However, at next "baking process" of (3), when the baking removal of the subgeneration salt etc. can be carried out, this washing process can be skipped. Moreover, washing which destroys the particle array in the precursor obtained at the aging process is not desirable.

[0048] "Desiccation process" in order for this process to be a process performed following the aging process of the above (2) and to gather the baking effectiveness in next "baking process" of (3) This process can also be skipped although it is the process which makes it dry the precursor washed with the precursor or the above "the washing process" separated with the solution or the above "the separation process" containing the precursor obtained above "an aging process" (it is desiccation of 24 hours or more at 80 degrees C).

[0049] The NOX occlusion material for carrying out occlusion of the NOX is supported with the Lean side, and NOX occlusion material becomes the support of the catalyst for emission gas purification concerning [NOX occlusion material] this invention from a kind, even if there are few alkali metal, alkaline earth metal, and rare earth elements. As NOX occlusion material, alkali metal is desirable, and a lithium, sodium, a potassium, and caesium are mentioned. Moreover, barium, magnesium, calcium, and strontium are mentioned as an alkaline earth metal. Moreover, as rare earth elements, a scandium, an yttrium, a lanthanum, a cerium, a praseodymium, neodymium, etc. are mentioned. The amount of support of NOX occlusion material has the desirable range of 0.05-1.0 mols to 100g of support. Since the pore of support will be blockaded, surface area will decrease and activity will fall when [than 1.0 mols] more [preferably / conversely], since the amount of adsorption of NOX will decrease, if there are few amounts of support than 0.05 mols, similarly it is not desirable. It is 0.1-0.5 mols more preferably.

[0050] Noble metals are supported as a catalyst for advancing an oxidation reduction reaction, one sort of Pt, Rh, Pd, Au, and Ag or two or more sorts can be used for the support of the catalyst for emission gas purification concerning [noble-metals] this invention as noble metals, and especially Pt is desirable. Any noble metals have 0.2-desirable 40g to 100g of support, and the amount of support has 1-especially desirable 20g. If it converts into per volume of 1l. of the whole catalyst, 0.1g-20g are desirable, and 0.5-especially 10g are desirable. Even if it makes [more] the amount of support of noble metals than 20g, activity does not improve, and the deployment cannot be aimed at. Moreover, if there are few amounts of support of noble metals than 0.1g, practically sufficient activity will not be acquired.

[0051] It is using the noble-metals supporting method, an atomizing process, slurry alligation, etc., and

making said NOX occlusion material and the chloride of noble metals, acetate, or a nitrate specifically support it with making said porous body used as [manufacture approach of catalyst for emission gas purification] support support NOX occlusion material and noble metals as usual, and the catalyst for emission gas purification is manufactured.

[0052] The emission-gas-purification approach concerning this invention moreover, the catalyst for emission gas purification concerning the operation gestalt of this invention explained in full detail until now It arranges in the exhaust gas of a hyperoxia ambient atmosphere (air-fuel ratio (A/F) ≥ 18 (AirFuel weight ratio)). By carrying out occlusion of the NOX contained in said exhaust gas to said NOX occlusion material, and fluctuating the air-fuel ratio of said exhaust gas from SUTOIKI to an overfuel side periodically NOX by which occlusion was carried out to said NOX occlusion material is made to emit, and while carrying out reduction purification of said NOX, it can consider as the emission-gas-purification approach into which a sulfite and a sulfate are made to decompose. Generally, if the exhaust gas of said hyperoxia ambient atmosphere contains SOX, sulfite-izing or the vitriolized decomposition of NOX occlusion material will be promoted, and NOX occlusion material can recover NOX occlusion ability, when fluctuating said overfuel by using the catalyst for sulfite-izing or the exhaust gas which starts this invention although it vitriolizes and NOX occlusion ability is lost. Thereby, the NOX occlusion ability of said NOX occlusion material and the catalyst ability of noble metals can be held certainly, and it can consider as the high NOX purification engine performance and the emission-gas-purification approach of having high sulfur-proof poisoning nature.

[0053]

[Example] Next, this invention is not limited by the following examples although the catalyst for emission gas purification concerning this invention is explained still more concretely. In addition, in an example, when riping above 100 degrees C, "the atmospheric pressure in aging () in process" shows the "saturated water vapor pressure" in predetermined maturing temperature.

[0054] Here, the support (support 5, support 7) used in the support (support 1 - support 4, support 6) used in the following examples and the example of a comparison is explained collectively.

"Preparation of support"

(1) In water of 1l. of preparation of support 1-4, 0.4 mols of aluminium nitrates and 0.01 mols of lanthanum nitrates were melted, and it considered as the raw material water solution, and 83.6g of aqueous ammonia was added to this raw material water solution 25%, it was referred to as pH8.8, and precipitate was obtained. After riping the water solution containing this precipitate at 120 degrees C (two atmospheric pressures) for 2 hours, only supernatant liquor was removed in centrifugal separation, the obtained precipitate was calcinated among atmospheric air for 5 hours at predetermined temperature (400 degrees C, 800 degrees C, 1000 degrees C, 1200 degrees C), and the alumina system porous body was obtained. Let 400-degree-C burned product, 800-degree-C burned product, 1000-degree-C burned product, and 1200-degree-C burned product be support 1, support 2, support 3, and support 4, respectively.

[0055] (2) Support 5 was obtained by calcinating the alumina obtained by the "PH swing jazz method" given [as a means to manufacture an alumina system porous body with preparation one side of support 5, and pore structure] in JP,55-27830,A, JP,58-190823,A, JP,60-54917,A, etc. at 950 degrees C.

[0056] The alumina system porous body obtained by the above approach It is gamma-alumina (as a thing equivalent to a subphase) of specific-surface-area of 292m²/g at support 1. It was [in boehmite and support 2 / in the gamma-alumina of specific-surface-area of 157m²/g, and support 3] gamma-alumina of specific-surface-area of 204m²/g at the gamma-alumina (a subphase: theta phase) of specific-surface-area of 93m²/g, and support 4 in the gamma-alumina (a subphase: theta phase) of specific-surface-area of 40m²/g, and support 5. Thus, prepared "the main pole diameter" and "the rate of the volume of pore which is in a 2nm - 20nm pole diameter field among the pores in a 2nm - 100nm pole diameter field" of support 1-5 were computed from the pore distribution curve (it measures using the PMI porometer by the PMI company). Moreover, when the TEM photograph (photograph in which a TEM image is shown) of support 1-5 was observed, as shown in the mimetic diagram of drawing 1, it has checked that pore served as a porous body of a configuration of having been formed in the particle gap by condensation of a particle. Moreover, when asked for the aspect ratio of 50 particles elected as arbitration from the TEM photograph, all of the aspect ratio of 48 particles (96%) were three or less inside. In addition, although it was checked by the TEM photograph that the porous body of support 1-4 does not have fibrous structure, about the porous body of support 5, fibrous structure was checked with it. The measurement result of the above "main pole diameter", "the rate of the volume of the pore which is in a 2nm - 20nm pole diameter field among the pores in a 2nm - 100nm pole diameter field", and "the aspect ratio of a particle" is collectively shown in Table 1.

[0057]

[Table 1]

表 1

	アルミニウム系多孔体の製造条件				得られた多孔体の物性		
	原料水溶液	沈殿生成	熟成	焼成 (5 時間)	中心 細孔径 (nm)	2nm~20nm の細孔割合 (%)	多孔体を構成 する粒子のア スペクト比
担体 1	硝酸アルミニウム : 0.4mol 硝酸ランタン : 0.01mol	25%アンモニア水 : 83.6g pH : 8.8	120°C(2気圧) 2 時間	400°C	5.7	86	3 以下
担体 2	同上	同上	同上	800°C	9.2	94	3 以下
担体 3	同上	同上	同上	1000°C	13.3	95	3 以下
担体 4	同上	同上	同上	1200°C	17.8	65	3 以下
担体 5	[pH スウィング法によるアルミナ]			950°C	10.0	67	5 以上 (繊維状構造)

*中心細孔径が 2nm~100nm の細孔径領域にある細孔のうち、2nm~20nm の細孔径領域にある細孔の容積の割合

[0058] (3) It dissolved in 1800 cc of ion exchange water, and coprecipitation of the 107g of the magnesium acetate was carried out to 379g of preparation aluminium nitrates of support 6 by 650g of aqueous ammonia 25%. It riped at 120 degrees C (two atmospheric pressures) for 2 hours, this was calcinated at 850 degrees C after washing and desiccation and among atmospheric air for 5 hours, and the aluminum magnesium spinel porous body was prepared.

[0059] (4) Support 7 was obtained by mixing 39g (particle size of 0.2 micrometers) of preparation magnesia powder and 100g (particle size of 0.1 micrometers) of alumina powder of support 7 with a ball mill for 5 hours, and calcinating at 1000 degrees C in atmospheric air for 5 hours.

[0060] The aluminum magnesium spinel porous body obtained by the above approach was specific-surface-area 23m²/g in specific-surface-area 95m²/g and support 7 at support 6. Thus, prepared "the main pole diameter" and "the rate of the volume of pore which is in a 2nm - 20nm pole diameter field among the pores in a 2nm - 100nm pole diameter field" of support 6 and 7 were computed from the pore distribution curve as well as the case of said support 1-5. The above result is collectively shown in Table 2.

[0061]

[Table 2]

表 2

	アルミニウムマグネシウムスピネル多孔体の製造条件				得られた多孔体の物性	
	原料水溶液	沈殿生成	熟成	焼成(5 時間)	中心細孔径 (nm)	2nm~20nm の 細孔割合(%)
担体 6	硝酸アルミニウム : 379g 酢酸マグネシウム : 107g	25%アンモニア水 : 650g	120°C(2 気圧) 2 時間	850°C	19.5	61
担体 7	酸化アルミニウム : 100g 酸化マグネシウム : 39g	なし	なし	1000°C	110	10

*中心細孔径が 2nm~100nm の細孔径領域にある細孔のうち、2nm~20nm の細孔径領域にある細孔の容積の割合

[0062] (Example 1)

- Selective adsorption of the Pt was carried out so that a dinitro diamino platinum nitric-acid solution might be used and it might become Pt (2g)/support (214g) about the support 1 prepared with the preparation above (1) of the catalyst for emission gas purification, and atmospheric-air baking was carried out at 300 degrees C after desiccation for 3 hours. Furthermore, sinking-in support was carried out using the potassium acetate water solution so that it might become K(0.2 mols)/Pt (2g) / support (214g), and it calcinated at 300 degrees C after evaporation for 3 hours, and the catalyst was acquired. After carrying out powder compacting of this catalyst, the catalyst for emission gas purification of an example 1 was prepared by crushing and considering as the pellet configuration of 300 micrometers - 700 micrometers.

- What filled up the quartz tube with a bore of about 10mm with 1g of catalysts for emission gas purification of the preparation example 1 of catalyst 1A in the shape of a plug has be arrange to durability test equipment, switch Lean model gas every 30 seconds as be show by Table 3, as it is rich, by carry out a temperature up in 30 minutes from a room temperature to 600 degrees C, and hold for 100 minutes at 600 degrees C, sulfur poisoning durable processing was performed and catalyst 1A was prepared. In addition, the amount of the sulfur supplied to the catalyst of said example 1 is 2.25 in a mole ratio to the amount of the potassium currently supported by the 1g catalyst with which durability test equipment was presented.

[0063]

[Table 3]

表3 低負荷耐久試験のガス組成 (%) (触媒使用量: 1 g, 流量: 1 l/min)

モデルガス	O ₂	SO ₂	C ₂ H ₄ (%C)	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
リーン	7.7	0.096	0.45	1.48	0.48	9.6	9	平衡ガス
リッチ	0	0.1	0.48	4.5	1.5	10	8	平衡ガス

[0064] (Example 2)

- Except having replaced the preparation support 1 of the catalyst for emission gas purification with support 2, it is making it be the same as that of the above "an example 1", and the catalyst for emission gas purification of an example 2 was prepared.
- Except having replaced the catalyst for emission gas purification of the preparation example 1 of catalyst 2A with the catalyst for emission gas purification of an example 2, it is making it be the same as that of the above "preparation of catalyst 1A", and catalyst 2A was prepared.
- Under the ambient atmosphere which switched 1g of catalysts for emission gas purification of the preparation example 2 of catalyst 2B by turns at 800 degrees C by 5 hours, "rich 4 minutes", and "the Lean 1 minute", by holding, elevated-temperature durable processing was performed and catalyst 2B was prepared. The presentation of the lean gas in this case and the presentation of rich gas are shown in Table 4.

[0065]

[Table 4]

表4 高負荷耐久試験のガス組成 (%) (触媒使用量: 1 g, 流量: 1 l/min)

モデルガス	O ₂	NO	C ₂ H ₄ (%C)	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
リーン (A/F=22)	6.7	0.16	0.20	0.08	0	8.4	8	平衡ガス
リッチ (A/F=14)	0.18	0.17	0.21	0.69	0.23	8.9	9	平衡ガス

[0066] (Example 3)

- Except having replaced the preparation support 1 of the catalyst for emission gas purification with support 3, it is making it be the same as that of the above "an example 1", and the catalyst for emission gas purification of an example 3 was prepared.
- Except having replaced the catalyst for emission gas purification of the preparation example 1 of catalyst 3A with the catalyst for emission gas purification of an example 3, it is making it be the same as that of the above "preparation of catalyst 1A", and catalyst 3A was prepared.
- Except having replaced the catalyst for emission gas purification of the preparation example 2 of catalyst 3B with the catalyst for emission gas purification of an example 3, it is making it be the same as that of the above "preparation of catalyst 2B", and catalyst 3B was prepared.

[0067] (Example 3')

- Selective adsorption of the Pt was carried out so that a dinitro diamino platinum nitric-acid solution might be used and it might become Pt (2g)/support (120g) about the support 3 prepared with the preparation above (1) of the catalyst for emission gas purification, and atmospheric-air baking was carried out at 300 degrees C after desiccation for 3 hours. Furthermore, sinking-in support was carried out using the potassium acetate water solution so that it might become K(0.2 mols)/Pt (2g) / support (120g), and it calcinated at 300 degrees C after evaporation for 3 hours, and the catalyst was acquired. After carrying out powder compacting of this catalyst, the catalyst for emission gas purification of example 3' was prepared by crushing and considering as the pellet configuration of 300 micrometers - 700 micrometers.
- Except having replaced the catalyst for emission gas purification of the preparation example 2 of catalyst 3'B with the catalyst for emission gas purification of example 3', it is making it be the same as that of the above "preparation of catalyst 2B", and catalyst 3'B was prepared.

[0068] (Example 4)

- Except having replaced the preparation support 1 of the catalyst for emission gas purification with support 4, it is making it be the same as that of the above "an example 1", and the catalyst for emission gas purification of an example 4 was prepared.
- Except having replaced the catalyst for emission gas purification of the preparation example 1 of catalyst 4A with the catalyst for emission gas purification of an example 4, it is making it be the same as that of the above "preparation of catalyst 1A", and catalyst 4A was prepared.

[0069] (Example 1 of a comparison)

- Except having replaced the preparation support 3 of the catalyst for emission gas purification with support 5, it is making it be the same as that of the above "example 3'", and the catalyst for emission gas purification of the example 1 of a comparison was prepared.
- Except having replaced the catalyst for emission gas purification of the preparation example 1 of catalyst

1a with the catalyst for emission gas purification of the example 1 of a comparison, it is making it be the same as that of the above "preparation of catalyst 1A", and catalyst 1a was prepared.

- Except having replaced the catalyst for emission gas purification of the preparation example 2 of catalyst 1b with the catalyst for emission gas purification of the example 1 of a comparison, it is making it be the same as that of the above "preparation of catalyst 2B", and catalyst 1b was prepared.

[0070] (Example 5)

- Except having replaced the preparation support 4 of the catalyst for emission gas purification with support 6, it is making it be the same as that of the above "an example 4", and the catalyst for emission gas purification of an example 5 was prepared.

- Except having replaced the catalyst for emission gas purification of the preparation example 2 of catalyst 5B with the catalyst for emission gas purification of an example 5, it is making it be the same as that of the above "preparation of catalyst 2B", and catalyst 5B was prepared.

[0071] (Example 2 of a comparison)

- Except having replaced the preparation support 4 of the catalyst for emission gas purification with support 7, it is making it be the same as that of the above "an example 4", and the catalyst for emission gas purification of the example 2 of a comparison was prepared.

- Except having replaced the catalyst for emission gas purification of the preparation example 2 of catalyst 2b with the catalyst for emission gas purification of the example 2 of a comparison, it is making it be the same as that of the above "preparation of catalyst 2B", and catalyst 2b was prepared.

[0072] As mentioned above, what summarized the catalyst for emission gas purification of an example and the example of a comparison is shown in Table 5.

[0073]

[Table 5]

表5

排ガス 浄化用触媒	担体	NOx吸蔵材の担持量	貴金属の担持量	触媒の 種類*	K ₂ SO ₄ 粒子径(nm)	Pt 粒子径(nm)
実施例1	アルミニウム系 多孔体(表1参照)	1 K(0.2mol)/担体(214g)	Pt(2g)/担体(214g)	1A	—	—
実施例2		2 同上	同上	2A 2B	9.6 —	— 16
実施例3		3 同上	同上	3A	11.1	—
実施例3'				3B	—	18
実施例4		4 K(0.2mol)/担体(214g)	Pt(2g)/担体(214g)	3'B 4A	— —	— —
比較例1		5 同上	同上	1a 1b	14.2 —	— 21
実施例5		6 同上	同上	5B	—	45
比較例2	アルミニウムマグ ネシウムスピネル 多孔体(表2参照)	7 同上	同上	2b	—	83

*上段は硫黄被毒耐久処理を行った排ガス浄化用触媒、下段は高温耐久処理を行った排ガス浄化用触媒

[0074] The particle size of a potassium sulfate (K₂SO₄) particle was measured using the X-ray diffractometer (XRD) about catalyst 2A which performed "particle-size measurement of potassium sulfate particle and platinum particle" sulfur poisoning durable processing, catalyst 3A, and catalyst 1a. Moreover, in catalyst 2B which performed elevated-temperature durable processing, catalyst 3B and catalyst 1b, and a list, about catalyst 5B and catalyst 2b, similarly, XRD was used and the particle size of a platinum (Pt) particle was measured. A result is collectively shown in Table 5.

[0075] As shown in Table 5, when "the particle diameter of the potassium sulfate after sulfur poisoning durable processing (K₂SO₄)" was compared about the catalyst for emission gas purification, catalyst 2A which used support 2, and the catalyst 3A which used support 3 were smaller than catalyst 1a which used support 5. That is, the catalyst for emission gas purification of an example is considered that grain growth of a sulfite or a sulfate is controlled.

[0076] Moreover, as shown in Table 5, when "the particle diameter of Pt after elevated-temperature durable processing" was compared about the catalyst for emission gas purification and an alumina porous body was used, the catalyst 3B which used catalyst 2B and support 3 which used support 2 was smaller than catalyst 1b which used support 5. When the support of an aluminum magnesium spinel porous body was used, the catalyst 5B which used support 6 was smaller than catalyst 2b which used support 7. That is, in the case of which [of an alumina system porous body and an aluminum magnesium spinel porous body], the catalyst

for emission gas purification of an example is considered that grain growth of Pt is controlled.

[0077] "Measurement of the amount of NOX saturation occlusion, and the amount of rich spike NOX occlusion"

(1) Put 0.5g of each catalyst for emission gas purification of catalyst catalyst 1 for emission gas purification A after sulfur poisoning durable processing, catalyst 2A, catalyst 3A, catalyst 4A, and catalyst 1a in the coil of a fixed-bed circulation type. In the lean atmosphere which circulated lean gas 3l./m, it carried out occlusion, using NOX as a nitrate, and the trial made to return as N2 etc. was carried out in the rich ambient atmosphere for 3 seconds in 250 degrees C, 300 degrees C, and 400 degrees C. The presentation of the lean gas in this case and the presentation of rich gas are shown in Table 6, and the measurement result of the amount of NOX saturation occlusion and the amount of rich spike NOX occlusion is shown in Table 7. In the amount of NOX saturation occlusion used as a value which shows the amount of occlusion of NOX when "the catalyst engine performance after sulfur poisoning durable processing" is compared about the catalyst for emission gas purification, as shown in Table 7 In each temperature, the catalyst for emission gas purification of catalyst 1A which used support 1-4, respectively, catalyst 2A, catalyst 3A, and catalyst 4A was superior to the catalyst for emission gas purification of catalyst 1a which used support 5. Moreover, in the amount of rich spike NOX occlusion used as a value which shows the amount of reduction, the catalyst for emission gas purification of catalyst 1A, catalyst 2A, catalyst 3A, and catalyst 4A was superior to the catalyst for emission gas purification of catalyst 1a in each temperature. Especially the amount of NOX saturation occlusion of the catalyst for emission gas purification (catalyst 1A, catalyst 2A, and catalyst 3A) for which "has 70% or more of support comparatively of pore and the amount of rich spike NOX occlusion that are in a 2nm - 20nm pole diameter field among the pores in the pole diameter field whose "core pole diameter is 2nm - 100nm became the outstanding thing.

[0078]

[Table 6]

表6 リーン、リッチバ尔斯のガス組成 (%) (触媒使用量: 0.5g, 流量: 8リットル/分)

モデルガス	O ₂	CO	H ₂	C ₂ H ₂ (%)	NO	H ₂ O	CO ₂	N ₂
リーン	6.68	0	0	0.07	0.08	3	11	79.25
リッチバ尔斯	0	6.60	1.87	0.34	0.006	3	11	79.25

[0079]

[Table 7]

表7 硫黄被毒耐久処理後における排ガス浄化用触媒の

NO_x飽和吸蔵量(μmol/g)とリッチ spike NO_x吸蔵量(μmol/g)

排ガス浄化用触媒 (表5参照) 括弧内は使用担体	NO _x 飽和吸蔵量 (μmol/g)			リッチ spike NO _x 吸蔵量 (μmol/g)		
	250°C	300°C	400°C	250°C	300°C	400°C
1A (担体1)	79.4	62.0	25.0	6.8	8.8	13.8
2A (担体2)	78.4	63.8	35.1	4.5	8.2	18.1
3A (担体3)	53.0	41.3	20.8	4.1	7.0	13.3
4A (担体4)	50.0	39.4	20.7	8.9	6.2	18.3
1a (担体5)	49.2	38.8	20.4	8.9	6.0	18.1

[0080] (2) Put 0.5g of each catalyst for emission gas purification of catalyst catalyst 3 for emission gas purification 'B after elevated-temperature durable processing, catalyst 1b, catalyst 5B, and catalyst 2b in the coil of a fixed-bed circulation type. In the lean atmosphere which circulated lean gas 3l./m, it carried out occlusion, using NOX as a nitrate, and the trial made to return as N2 etc. was carried out in the rich ambient atmosphere for 3 seconds in 300 degrees C, 400 degrees C, 500 degrees C, and 600 degrees C. The measurement result of the amount of NOX saturation occlusion and the amount of rich spike NOX occlusion is shown in Table 9. The presentation of the lean gas of catalyst 3'B and catalyst 1b and the presentation of rich gas are as in Table 6. The presentation of the lean gas of catalyst 5B and catalyst 2b and the presentation of rich gas are as in Table 8.

[0081] As shown in Table 9, when "the catalyst engine performance after elevated-temperature durable processing" was compared about the catalyst for emission gas purification and the support of an alumina system porous body was used, in the amount of NOX saturation occlusion, it is except 300 degrees C and the catalyst for emission gas purification of catalyst 3'B was superior to the catalyst for emission gas

purification of catalyst 1b. Moreover, in the amount of rich spike NOX occlusion, the catalyst for emission gas purification of catalyst 3'B was superior to the catalyst for emission gas purification of catalyst 1b in each temperature. When the support of an aluminum magnesium spinel porous body was used, in the amount of NOX saturation occlusion, the catalyst for emission gas purification of catalyst 5B which used support 6 was superior to the catalyst for emission gas purification of catalyst 2b which used support 7. Moreover, also in the amount of rich spike NOX occlusion, the catalyst for emission gas purification of catalyst 5B was superior to the catalyst for emission gas purification of catalyst 2b in each temperature.

[0082]

[Table 8]

表8 リーン、リッチパルスのガス組成 (%) (触媒使用量; 0.5 g, 流量; 8 リットル/分)

モデルガス	O ₂	CO	H ₂	C ₃ H ₈ (%)	NO	H ₂ O	He
リーン	4.1	0	0	0.24	0.08	0	平衡
リッチパルス	0.43	0.45	0.15	0.68	0.01	0	平衡

[0083]

[Table 9]

表9 高温耐久処理後における排ガス浄化用触媒の

NO_x 飽和吸蔵量 (μmol/g) とリッチパルス NO_x 吸蔵量 (μmol/g)

排ガス浄化用触媒 (表5参照) 括弧内は使用担体	NO _x 飽和吸蔵量 (μmol/g)				リッチパルス NO _x 吸蔵量 (μmol/g)			
	300°C	400°C	500°C	600°C	300°C	400°C	500°C	600°C
3' B (担体3)	154.6	234.8	273.3	141.5	20.8	41.7	173.9	97.1
1b (担体5)	156.2	184.0	129.4	48.5	19.1	87.5	105.6	41.3
5B (担体6)	412.2	434.4	563.4	324.3	30.4	171.4	181.2	260.6
2b (担体7)	256.1	312.3	372.1	220.9	15.4	78.2	102.7	137.6

[0084]

[Effect of the Invention] Holding certainly the NOX occlusion ability of NOX occlusion material, and the catalyst ability of noble metals according to the catalyst for emission gas purification concerning claim 1 Since "control of grain growth of the sulfite generated by the reaction of SOX and NOX occlusion material or a sulfate" and/or "control of grain growth of noble metals which takes place especially in elevated-temperature exhaust gas" can be attained The catalyst for emission gas purification which has the high NOX purification engine performance, high sulfur-proof poisoning nature, and high elevated-temperature endurance can be offered.

[0085] Since according to the catalyst for emission gas purification concerning claim 2 it can be stabilized in high distribution and support can be made to support the noble metals which have catalyst ability especially, the catalyst for emission gas purification which has the high NOX purification engine performance especially can be offered.

[0086] Since according to the catalyst for emission gas purification concerning claim 3 the crystal face exists in support and it is hard coming to move noble metals to a carrier surface, condensation of the noble metals under an elevated temperature is controlled, and the catalyst for emission gas purification which has the high NOX purification engine performance especially can be offered.

[0087] According to the catalyst for emission gas purification concerning claim 4, the catalyst for emission gas purification which can use advantageously an alumina, a zirconia, a titania, an iron oxide, Seria, and a magnesia can be offered.

[0088] According to the catalyst for emission gas purification concerning claim 5, since the thermal resistance of a porous body and various properties can be adjusted, the catalyst for emission gas purification which can adjust thermal resistance and various properties can be offered.

[0089] According to the catalyst for emission gas purification concerning claim 6, since the thermal resistance of a porous body can be raised, the catalyst for emission gas purification which has high thermal resistance especially can be offered.

[0090] Since grain growth of the noble metals which happen especially in elevated-temperature exhaust gas can be controlled according to the catalyst for emission gas purification concerning claim 7 and claim 8, the catalyst for emission gas purification which has the high NOX purification engine performance can be offered.

[0091] Since grain growth of the noble metals which can control more certainly the grain growth of a sulfite or a sulfate by which SOX and the NOX occlusion material which are contained in exhaust gas react, and are generated, and happen especially in elevated-temperature exhaust gas can be controlled more certainly according to the catalyst for emission gas purification concerning claim 9, the catalyst for emission gas purification which has the high NOX purification engine performance, high sulfur-proof poisoning nature, and high elevated-temperature endurance especially can be offered.

[0092] Since "decomposition of the sulfite and sulfate which are generated by the reaction of SOX and NOX occlusion material" can be promoted according to the emission-gas-purification approach concerning claim 10, holding certainly the NOX occlusion ability of said NOX occlusion material, and the catalyst ability of noble metals, the high NOX purification engine performance and the emission-gas-purification approach of having high sulfur-proof poisoning nature can be offered.

[Translation done.]

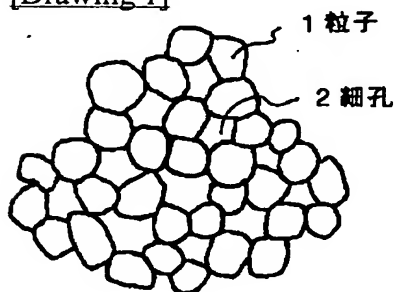
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

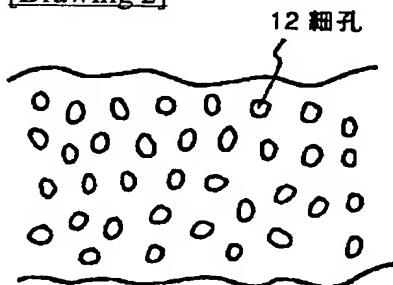
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001170487 A**(43) Date of publication of application: **26.06.01**

(51) Int. Cl.

B01J 23/58
B01D 53/94
B01J 23/63
B01J 23/66
B01J 35/04
F01N 3/08
F01N 3/28

(21) Application number: **11356673**(22) Date of filing: **15.12.99**(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC**

(72) Inventor: **TANAKA TOSHIYUKI**
HATANAKA YOSHIO
SUDA AKIHIKO
TAKAHASHI NAOKI
YAMAMOTO TOSHIO

**(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS
AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for purifying an exhaust gas which has high capability to purify NOX and high resistance to sulfur poisoning.

SOLUTION: In an exhaust gas purification catalyst which is constituted of a carrier, a NOX-absorbing/storing material comprising at least one of alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements, each

being supported on the carrier, and a noble metal supported on the carrier, the carrier is a porous body having fine pores. The porous body is characterized in that (1) the center pore diameter of the fine pores mentioned above is in the range of 2 to 100 nm and at least a portion of fine pores forms communication paths communicating in a three-dimensional reticular form and the communication paths are random and have a three-dimensional reticular structure and (2) no fiber-like structure is substantially included.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-170487
(P2001-170487A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 J 23/58	Z A B	B 0 1 J 23/58	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		23/66	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/63		35/04	3 3 1 Z 4 G 0 6 9
23/66		F 0 1 N 3/08	A
35/04	3 3 1	3/28	3 0 1 P
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-356673

(22) 出願日 平成11年12月15日 (1999. 12. 15)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 田中 寿幸

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 畑中 美穂

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100099195

弁理士 宮越 典明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 高いNO_x浄化性能および高い耐硫黄被毒性を有する排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 担体、該担体に担持された、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素の少なくとも一種からなるNO_x吸蔵材、並びに該担体に担持された貴金属により構成された排ガス浄化用触媒において、前記担体が、細孔を有する多孔体であって、(1)前記細孔の中心細孔径が2 nm～100 nmの範囲内にあり、前記細孔の少なくとも一部が、三次元の網目状に連なる連通経路を成し、前記連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、(2)実質的に繊維状構造を有しない、多孔体であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体、該担体に担持された、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素の少なくとも一種からなるNO_x吸蔵材、並びに該担体に担持された貴金属により構成された排ガス浄化用触媒において、前記担体の少なくとも一部が、細孔を有する多孔体であって、(1) 前記細孔の中心細孔径が2 nm～100 nmの範囲内にあり、前記細孔の少なくとも一部が、三次元の網目状に連なる連通経路を成し、前記連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、(2) 実質的に繊維状構造を有しない、多孔体であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記細孔を有する多孔体において、前記細孔が、アスペクト比が3以下の粒子の凝集により、粒子間隙に形成されたことを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記細孔を有する多孔体において、前記粒子が酸化物の結晶粒子であることを特徴とする請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記酸化物が、アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化鉄、セリアおよびマグネシアの少なくともいずれか一種以上からなる酸化物および／または複合酸化物であることを特徴とする請求項2または3に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記多孔体が、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV族元素のうち少なくとも一種を添加成分として含むことを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 前記希土類元素が、ランタンであることを特徴とする請求項5に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項7】 前記多孔体が、アルミナ系多孔体からなり、前記アルミナ系多孔体が海綿状構造であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項8】 前記アルミナ系多孔体が、非晶質であることを特徴とする請求項7に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項9】 前記細孔を有する多孔体において、2 nm～100 nmの細孔径領域にある細孔の容積の70%以上が、2 nm～20 nmの細孔径領域にあることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒を、酸素過剰雰囲気中の排ガス中に配置して、前記排ガスに含まれるNO_xを前記NO_x吸蔵材に吸蔵させ、前記排ガスの空燃比を定期的にストイキから燃料過剰側に変動させることで、前記NO_x吸蔵材に吸蔵されたNO_xを放出させ、前記NO_xを還元浄化させることを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車などの内燃

機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法に関し、さらに詳しくは、酸素過剰の排ガス中の、すなわち排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、水素(H₂)及び炭化水素(HC)等の還元性成分を完全に酸化するのに必要な酸素量より過剰の酸素を含む排ガス中の、窒素酸化物(NO_x)を効率良く還元浄化できる排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性基材にγ-アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。また、酸素吸蔵能をもつセリア(セリウム酸化物)を併用し、低温活性を高めた三元触媒(特公平6-75675号公報参照)も知られている。しかしながら、この触媒を高温の排ガス中に長時間曝すと、貴金属が粒成長を起こし、貴金属の排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、水素(H₂)、および炭化水素(HC)と窒素酸化物(NO_x)を同時に酸化還元反応させる能力が低下するので、これが、三元触媒の高温耐久性低下の一因になっているものと考えられている。

【0003】 一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素(CO₂)が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃費が向上するために燃料の使用が低減され、その燃焼排ガスであるCO₂の発生を抑制することができる。

【0004】 これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比(ストイキ)において排ガス中のCO、HC、NO_xを同時に酸化還元反応させ、浄化するものであって、前記三元触媒はリーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下においてはNO_xの還元除去に対しては十分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においてもNO_xを浄化しうる触媒及び浄化システムの開発が望まれている。

【0005】 そこで本発明者らは、先にアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒(特開平5-317652号公報)や、ランタンとPtを多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒(特開平5-168860号公報)を提案している。これらの排ガス浄化用触媒によれば、リーン側ではNO_xがアルカリ土類金属の酸化物やランタンの酸化物(NO_x吸蔵材)に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側(空燃比がストイキよりも少ない状態)の過渡域において発生するHC、COおよびH₂などの還元性成分と反

応して浄化されるため、リーン側においてもNOxの浄化性能に優れている。

【0006】しかしながら、排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄(S)が燃焼して生成した硫酸化物(SOx)が含まれている。このSOxは、リーン側で触媒金属により酸化され、また水蒸気との反応も加わって、亜硫酸イオンや硫酸イオンが生成する。そして、これらのイオンがNOx吸蔵材と反応すると、NOx吸蔵材は亜硫酸塩や硫酸塩に変化する。これを硫黄被毒という。硫黄被毒は、NOx吸蔵材のNOx吸蔵作用を損うため、NOxの浄化性能低下の一因になっているものと考えられる。また、亜硫酸塩や硫酸塩を還元雰囲気で熱処理すると、これらの物質は硫黄分を放出し、再び活性なNOx吸蔵材に戻る。しかし、亜硫酸塩や硫酸塩の状態では粒成長すると、還元雰囲気でも熱処理しても硫黄分を放出しにくく、活性なNOx吸蔵材に戻りにくい。

【0007】また、昨今のエンジン燃焼の改良によって、高負荷までリーン運転が可能となるに従い、さらに高いNOxの浄化性能を有する排ガス浄化用触媒が求められる様になり、高温排気ガス中でも高いNOxの浄化性能を有し、またこの様な高温の排ガスに長時間曝されてもNOxの浄化性能が低下しない(本明細書中では、高温耐久性とも言う)排ガス浄化用触媒が求められているのも実情である。

【0008】しかしながら、排ガス浄化用触媒を高温の排ガスに長時間曝すと、貴金属が粒成長を起こし、貴金属の前記酸化還元反応を進行させる能力が低下するので、これが、排ガス浄化用触媒の高温耐久性低下の一因になっているものと考えられている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的とするところは、“SOxとNOx吸蔵材との反応により生成される亜硫酸塩や硫酸塩の粒成長の抑制”および/または“特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長の抑制”であり、その結果として高いNOx浄化性能、高い耐硫黄被毒性および高い高温耐久性を有する排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、担体、該担体に担持された、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素の少なくとも一種からなるNOx吸蔵材、並びに該担体に担持された貴金属により構成された排ガス浄化用触媒において、担体を特定の構造を有する多孔体とすることで、驚くべきことに、高いNOx浄化性能、高い耐硫黄被毒性および高い高温耐久性を有する排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法が得られることを見いだした。すなわち、本発明の技術的構成および作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については多分に推定を含んでおり、その作用機

構が正しいかは否かは本発明を制限するものではない。

【0011】請求項1に係る排ガス浄化用触媒は、担体、該担体に担持された、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素の少なくとも一種からなるNOx吸蔵材、並びに該担体に担持された貴金属により構成された排ガス浄化用触媒において、前記担体の少なくとも一部が、細孔を有する多孔体であって、(1)前記細孔の中心細孔径が2nm~100nmの範囲内にあり、細孔分布がシャープであり、前記細孔の少なくとも一部が、三次元の網目状に連なる連通路を成し、前記連通路がランダムで三次元網目構造を有し、(2)実質的に繊維状構造を有しない、多孔体であることを特徴とする。

【0012】排ガス浄化用触媒の担体が前記(1)、

(2)の性質を有する多孔体であることにより、以下の作用が推定される。細孔を有する多孔体において、
・細孔の中心細孔径が2nm以上であることにより、担体にNOx吸蔵材および貴金属を確実に担持させることができ、さらに、細孔の閉塞を起こすことなく、排ガス成分を排ガス浄化用触媒内に確実に取り込むことができるので、酸化還元反応による排ガス浄化を確実に起こすことができる。

・細孔の中心細孔径が100nm以下であることにより、排ガス中に含まれるSOxとNOx吸蔵材とが反応して生成される亜硫酸塩や硫酸塩の粒成長を抑制し微細化できるので、排ガスの空燃比をストイキから燃料過剰側に変動させた際に分解されやすくなり、NOx吸蔵材のNOx吸蔵能の低下を抑えることができる。

・細孔の中心細孔径が100nm以下であることにより、特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長を抑制することができるので、貴金属の触媒能低下を抑えることができる。

・細孔の少なくとも一部が、三次元の網目状に連なる連通路を成し、前記連通路がランダムで三次元網目構造を有することにより、触媒能を有する貴金属を、高分散に安定して担体に担持させることができる。

【0013】また、多孔体が繊維状構造を有すると、繊維方向に沿って存在する結晶面内に貴金属が担持されやすくなり、貴金属が高分散に担持されたとしても、高温下で粒成長し易くなるが、本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体として用いられる多孔体は、実質的に繊維状構造を有しないので、前記繊維状構造に起因する貴金属の粒成長は起こらないことから、特に高温下においても貴金属の触媒能低下を抑えることができる。以上の作用により、NOx吸蔵材のNOx吸蔵能および貴金属の触媒能を確実に保持しつつ、“SOxとNOx吸蔵材との反応により生成される亜硫酸塩や硫酸塩の粒成長の抑制”および/または“特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長の抑制”を達成することができるので、高いNOx浄化性能、高い耐硫黄被毒性および高い高温耐久性を有す

る排ガス浄化用触媒とすることができる。

【0014】請求項2に係る排ガス浄化用触媒は、前記細孔を有する多孔体において、前記細孔が、アスペクト比が3以下の粒子の凝集により、粒子間隙に形成されたことを特徴とする。これにより、特に、触媒能を有する貴金属を、高分散に安定して担体に担持させることができるので、特に、高いNOx浄化性能を有する排ガス浄化用触媒とすることができる。

【0015】請求項3に係る排ガス浄化用触媒は、前記細孔を有する多孔体において、前記粒子が酸化物の結晶粒子であることを特徴とする。これにより、担体には結晶面が存在し、貴金属が担体表面に移動しにくくなるので、高温下における貴金属の凝集が抑制され、特に、高いNOx浄化性能を有する排ガス浄化用触媒とすることができる。

【0016】請求項4に係る排ガス浄化用触媒は、前記酸化物が、アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化鉄、セリアおよびマグネシアの少なくともいずれか一種以上からなる酸化物および／または複合酸化物であることを特徴とする。前記例示の酸化物を、多孔質を構成する粒子として支障なく用いることができるので、前記アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化鉄、セリアおよびマグネシアを有利に用いることのできる排ガス浄化用触媒とすることができる。

【0017】請求項5に係る排ガス浄化用触媒は、前記多孔体が、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV族元素のうち少なくとも一種を添加成分として含むことを特徴とする。これにより、多孔体の耐熱性や各種特性を調整することができるので、排ガス浄化用触媒の耐熱性や各種特性も調整することができる。

【0018】請求項6に係る排ガス浄化用触媒は、前記希土類元素が、ランタンであることを特徴とする。これにより、多孔体の耐熱性を向上させることができるので、特に高い耐熱性を有する排ガス浄化用触媒とすることができる。

【0019】請求項7に係る排ガス浄化用触媒は、前記多孔体が、アルミナ系多孔体からなり、前記アルミナ系多孔体が海綿状構造であること、請求項8に係る排ガス浄化用触媒は、前記アルミナ系多孔体が、非晶質であることを特徴とする。アルミナ系多孔体が、非晶質であるにもかかわらず、海綿状構造であることにより、細孔が凹面で構成されているので、貴金属粒を細孔内に安定に存在させることができる。よって、特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長を抑制することができるので、高いNOx浄化性能を有する排ガス浄化用触媒とすることができる。

【0020】請求項9に係る排ガス浄化用触媒は、前記細孔を有する多孔体において、2nm～100nmの細孔径領域にある細孔の容積の70%以上が、2nm～20nmの細孔径領域にあることを特徴とする。これによ

り、排ガス中に含まれるSOxとNOx吸蔵材とが反応して生成される亜硫酸塩や硫酸塩の粒成長を、より確実に抑制し微細化できるので分解しやすくなり、NOx吸蔵材のNOx吸蔵能の低下をより抑えることができる。また、特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長を、より確実に抑制することができるので、貴金属の触媒能低下をより抑えることができる。これにより、特に、高いNOx浄化性能、高い耐硫黄被毒性および高い高温耐久性を有する排ガス浄化用触媒とすることができる。

10 【0021】請求項10に係る排ガス浄化方法は、前記の作用を有する排ガス浄化用触媒を、酸素過剰雰囲気（空燃比（A/F） ≥ 18 （Air Fuel weight ratio））の排ガス中に配置して、前記排ガスに含まれるNOxを前記NOx吸蔵材に吸蔵させ、前記排ガスの空燃比を定期的にストイキから燃料過剰側に変動させることで、前記NOx吸蔵材に吸蔵されたNOxを放出させ、前記NOxを還元浄化させるとともに亜硫酸塩や硫酸塩を分解させることを特徴とする。これにより、前記NOx吸蔵材のNOx吸蔵能および貴金属の触媒能を確実に保持しつつ、“SOxとNOx吸蔵材との反応により生成される亜硫酸塩や硫酸塩の分解”を促進することができるので、高いNOx浄化性能、および高い耐硫黄被毒性を有する排ガス浄化方法とすることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明に係る実施の形態を以下に例示するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるのではなく、前記本発明の特徴とするところ（発明を特定する事項）の範囲内で適宜変更することができるものである。

30 【0023】[担体] 先ず、本発明に係る排ガス浄化用触媒の構成成分である「担体」について詳述する。本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体の少なくとも一部は、細孔を有する多孔体であって、（1）細孔の中心細孔径が2nm～100nmの範囲内にあり、細孔の少なくとも一部が、三次元の網目状に連なる連通経路を成し、連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、（2）実質的に繊維状構造を有しない、多孔体である。

40 【0024】担体にNOx吸蔵材および貴金属を確実に担持させ、さらに、細孔の閉塞を起こすことなく、排ガス成分を排ガス浄化用触媒内に確実に取り込むことにより、酸化還元反応を確実に起こす目的で、担体として用いられる多孔体の細孔の中心細孔径は2nm以上となっている。

【0025】また、排ガス中に含まれるSOxとNOx吸蔵材とが反応して生成される亜硫酸塩や硫酸塩の粒成長の抑制、および、特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長の抑制を目的に、前記細孔の中心細孔径は100nm以下となっている。

50 【0026】なお、本明細書で記載する「中心細孔径」

及び「メソ細孔容積」は、以下の方法で評価した細孔分布曲線から求めたものである。細孔が3.5 nm以上の領域は、主として水銀圧入法 (ASTM D 4284-92; Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry) を用いて評価した。圧力と圧入量から細孔分布を算出する際に用いた水銀の表面張力、及び接触角は、それぞれ480 d/cm、および140°である。本明細書中の細孔分布曲線とは、横軸を細孔直径、縦軸を累積細孔容積分布の微分 ($\Delta V / \Delta \log D$: ここでVは細孔容積、Dは細孔直径) として各圧入データをプロットしたものである。また、3.5 nm以下の領域は、以下に示す装置および測定方法により窒素吸着等温線を作成して評価した。窒素吸着等温線の作成は、以下のようにした。ガラス製の真空ラインに圧力センサー (MKS, Baratron 127AA、レンジ1000 mmHg) およびコントロールバルブ (MSK, 248A) 2個が接続された装置を用い、窒素ガスの真空ラインへの導入およびサンプル管への導入が自動で行えるようになっている。ガラス製のサンプル管を液体窒素に試料を入れ、真空ラインに接続し、室温で約2時間脱気して 10^{-4} mmHgとした。サンプル管を液体窒素に漬け、真空ライン部に所定圧の窒素ガスを導入し、圧力が安定した後、サンプル管のコントロールバルブを開き、圧力が一定になった後、平衡圧 (平衡圧が0~760 mmHgの範囲で16~18点同じ操作を繰り返した) を記録した。この平衡圧と圧力変化から求めた窒素吸着量をプロットすることにより、窒素吸着等温線を作成した。本明細書中の細孔分布曲線とは、窒素吸着等温線からCranston-Incaly 法により求めたものである。以上のようにして求めた細孔分布曲線を基に、本明細書で記載する「中心細孔径」とは、細孔分布曲線における“極大ピークを示す細孔直径”をいう。

【0027】また、細孔の少なくとも一部が、三次元の網目状に連なる連通経路を成し、連通経路がランダムで三次元網目構造を有しているため、触媒能を有する貴金属を、高分散に安定して担体に担持させることができる。このような多孔体は、特開平10-87319号公報記載のFSM多孔体とは異なる。すなわち、FSM多孔体は、例えばSiO₂シートの折れまがりにより構造的な細孔を有するものであって、一軸方向にそろった細孔を持つものであり、この点で、本発明に係る排ガス用触媒に用いられる多孔体とは明らかに相違する。

【0028】さらに、多孔体は繊維状構造を有すると、繊維方向に沿って存在する結晶面内に貴金属が担持されやすくなり、貴金属が高分散に担持されたとしても、高温下で粒成長し易くなるため、本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体として用いられる多孔体は、実質的に繊維状構造を有しない。ここで、“実質的に繊維状構造を有しない”とは、アスペクト比が3を越える繊維状の粒子

が凝集し、その繊維状の粒子間に細孔を形成して成る構造を有しないことを意味する。これにより、繊維状構造に起因する貴金属の粒成長は起こらないことから、特に高温下においても貴金属の触媒能低下を抑えることができる。

【0029】以上の構成を有する多孔体を排ガス浄化用触媒の担体として用いることにより、NO_x吸蔵材のNO_x吸蔵能および貴金属の触媒能を確実に保持しつつ、“SO_xとNO_x吸蔵材との反応により生成される亜硫酸塩や硫酸塩の粒成長の抑制”および/または“特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長の抑制”を達成することができるので、高いNO_x浄化性能、高い硫黄被毒耐久性および高い高温耐久性を排ガス浄化用触媒に付与することができる。

【0030】前記構成の多孔体であれば、本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体として制限なく用いることができるが、好ましくは、図1の模式図に示すように、細孔2が、アスペクト比が3以下の粒子1の凝集により、粒子間隙に形成された構成の多孔体である。図1は、最表面に見える粒子1の集合状態を模式的に示しており、各粒子1が同一平面上に凝集していることを意味するものではなく、三次元的に網目状に連なって凝集している様子を模式的に示したものである。

【0031】また、図1に示す粒子1はアスペクト比が3以下であり、このような粒子1の凝集で形成された間隙の形状により、触媒能を有する貴金属を、高分散に安定して担体に担持させることができるので、排ガス浄化用触媒に高いNO_x浄化性能を付与することができる。

【0032】粒子1は、酸化物の結晶粒子であることが好ましい。これにより、担体には結晶面が存在し、貴金属が担体表面に移動しにくくなるため、高温下における貴金属の凝集が抑制され、排ガス浄化用触媒に高いNO_x浄化性能を付与することができる。前記酸化物としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化鉄、セリアおよびマグネシアの少なくともいずれか一種からなる酸化物および/または複合酸化物を好適に挙げることができる。すなわち、例えば、アルミニウムマグネシウムスピネル多孔体のような複合酸化物であっても良い。

【0033】さらに、図1に示す構成を有する多孔体に、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV族元素のうち少なくとも一種を添加成分として含有させ、多孔体の耐熱性や多孔体を構成する粒子の形状および細孔構造等の各種特性を調整することにより、好適に、排ガス浄化用触媒の耐熱性や各種特性を調整することができる。前記希土類元素としては、ランタンが特に好ましく、多孔体の耐熱性を向上させることができるので、排ガス浄化用触媒に高い耐熱性を付与することができる。

【0034】以上、本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体として用いられる多孔体を、図1を基に詳述したが、前記したように、担体の少なくとも一部が、(1) 細孔

の中心細孔径が2 nm～100 nmの範囲内にあり、細孔の少なくとも一部が、三次元の網目状に連なる連通経路を成し、連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、(2)実質的に繊維状構造を有しない、多孔体であれば、図2に示すような構造の多孔体であってもよい。すなわち、細孔12を有するアルミナ系多孔体からなり、アルミナ系多孔体は海綿状構造であって、非晶質からなる。

【0035】アルミナ系多孔体が、非晶質であるにもかかわらず、海綿状構造であることにより、細孔が凹面で構成されているので、貴金属粒を細孔内に安定に存在させることができる。よって、特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長を抑制することができるので、排ガス浄化用触媒に高いNOx浄化性能を付与することができる。

【0036】以上、図1および図2を用いて、本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体として用いられる多孔体の構造を説明したが、いずれの場合においても、2 nm～100 nmの細孔径領域にある細孔の容積の70%以上が、2 nm～20 nmの細孔径領域にあることが好ましい。これにより、排ガス中に含まれるSOxとNOx吸蔵材とが反応して生成される亜硫酸塩や硫酸塩の粒成長を、より確実に抑制でき、NOx吸蔵材のNOx吸蔵能の低下をより抑えることができる。また、特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長を、より確実に抑制することができ、貴金属の触媒能低下をより抑えることができる。これにより、排ガス浄化用触媒に、NOx浄化性能、高い耐硫黄被毒性および高温耐久性をさらに付与することができる。

【0037】次に、本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体として用いられる多孔体の製造方法について説明する。多孔体は、下記に詳述する「(1)熱分解により酸化物となる組成物を準備する準備工程」、「(2)前記組成物を室温以上で所定時間保持し、前駆体を生成させる熟成工程」および「(3)前記前駆体を焼成する焼成工程」を、(1)、(2)および(3)の工程順で行なうことにより得られる。

【0038】「(1)熱分解により酸化物となる組成物を準備する準備工程」この工程で準備する組成物(熱分解により酸化物となる組成物)は、溶媒を含み、好ましくは溶媒和したものである。そして、この溶媒としては、水、一価アルコール、二価アルコールおよび三価アルコールの一種またはこれらの混合物、または、水および一価アルコールの一種またはこれらの混合物が好ましい。より好ましくは、溶媒として水を使用する場合である。上記一価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノールなどを、二価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびそれらの重合体などを、三価アルコールとしては、グリセリンなどを挙げることができる。

【0039】溶媒和する物質(熱分解により酸化物となる物質)としては、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、鉄、セリウム、マグネシウムの水酸化物、および、アルミニウム塩、ジルコニウム塩、チタニウム塩、鉄塩、セリウム塩、マグネシウム塩のうちの少なくとも一種から成るか、または、これを主成分とし、該主成分に対して、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV族元素のうち少なくとも一種を添加成分として含むものが挙げられる。このような水酸化物および塩(硫酸塩、硝酸塩など)は、溶媒中に浸漬されているのが好ましい。そして、溶媒中に浸漬されている組成物は、アルミニウム塩、ジルコニウム塩、チタニウム塩、鉄塩、セリウム塩、マグネシウム塩より生成させた沈殿物であるのがより好ましい。

【0040】上記沈殿物を生成させるためには、例えば、上記に示す塩の水溶液に、アンモニアなどの中和剤を添加してpHを調整して生成させることができる。pH調整については、用いる原料水溶液や中和剤の種類によって相違するが、例えば、原料として硫酸アルミニウムを用い、アンモニアでpHを調整する場合、図1に示す構造とする場合には“pH8以上”とし、図2に示す構造とする場合には“pH3～4.5”とするのが好ましい。なお、この(1)の準備工程では、図1に示す構造の多孔体の耐熱性や酸塩基性など各種特性を調節するために、例えば、希土類元素、アルカリ土類金属およびIV族元素のうち少なくとも一種を添加成分として添加することもできる。具体的には、ランタナ、マグネシア、カルシア、バリウム、チタニア、シリカ、ジルコニアなどを添加することができる。

【0041】「(2)前記組成物を室温以上で所定時間保持する熟成工程」この熟成工程は、前記(1)の工程で準備した組成物を室温以上(10℃以上)で所定時間(0.5～200時間)保持し、前駆体を生成させる工程である。この工程において、飽和蒸気または飽和蒸気に近い雰囲気中で前駆体を生成させるのが好ましく、また、飽和蒸気としては、水蒸気を用いるのが好ましい。

【0042】上記水蒸気の温度としては、200℃以下(好ましくは80～150℃、より好ましくは100～130℃)が望ましく、また、その熟成時間は、0.5～200時間である。上記温度と熟成時間との関係では、例えば、120℃で“0.5～10時間”、80℃で“2～30時間”、25℃で“5～200時間”などである。(なお、技術的には、熟成時間をこれ以上としても効果が認められるけれども、経済的な観点から、これ以上の熟成時間は不合理であるといえる。)

【0043】この熟成工程を採用することにより、本発明に係る多孔体、即ち“中心細孔径が2 nm～100 nmの範囲内にあり、細孔の少なくとも一部が、三次元の網目状に連なる連通経路を成し、連通経路がランダムで三次元網目構造を有し、かつ実質的に繊維状構造を有し

ない”という特徴を有する多孔体の前駆体を得ることができる。

【0044】「(3) 前記前駆体を焼成する焼成工程」この焼成工程は、前記(2)の熟成工程で得られた前駆体を焼成する工程であり、詳細には、前駆体中の粒子配列を維持しつつ溶媒成分を除去する工程である。焼成温度としては、多孔体の種類などによって異なるが、300～1200℃であり、特にアルミナ系多孔体を製造する場合には、400～1200℃である。

【0045】以上、本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体として用いられる多孔体の製造は、少なくとも、前記(1)～(3)の工程によりなされるが、前記(2)の“熟成工程”と前記(3)の“焼成工程”との間に、以下の「分離工程」、「洗浄工程」および「乾燥工程」を組み入れることもできる。

【0046】「分離工程」この工程は、前記(2)の熟成工程に続いて、熟成後の前駆体を溶媒と分離する工程であり、例えば、濾過法または遠心分離法により行うことができる。ただし、この分離工程は、後の(3)の“焼成工程”の効率を上げるために行うものであって、省略することもできる。また、熟成工程で得られた前駆体中の粒子配列を破壊するような分離は好ましくない。

【0047】「洗浄工程」この工程は、前記(2)の熟成工程に続いて、目的とする前駆体以外に生成する副生成塩などを洗浄除去する工程である。ただし、後の(3)の“焼成工程”で、副生成塩などが焼成除去できる場合は、この洗浄工程を省略することができる。また、熟成工程で得られた前駆体中の粒子配列を破壊するような洗浄は好ましくない。

【0048】「乾燥工程」この工程は、前記(2)の熟成工程に続いて行う工程であって、後の(3)の“焼成工程”における焼成効率を上げるために、前記「熟成工程」で得られた前駆体を含む溶液または前記「分離工程」で分離した前駆体あるいは前記「洗浄工程」で洗浄した前駆体を乾燥（例えば80℃で24時間以上の乾燥）をさせる工程であるが、この工程も省略することができる。

【0049】[NO_x吸蔵材] 本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体には、リーン側でNO_xを吸蔵するためのNO_x吸蔵材が担持されており、NO_x吸蔵材は、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素の少なくとも一種からなる。NO_x吸蔵材としてはアルカリ金属が好ましく、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムが挙げられる。また、アルカリ土類金属としては、バリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムが挙げられる。また、希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムなどが挙げられる。NO_x吸蔵材の担持量は、担体100gに対して0.05～1.0モルの範囲が望ましい。担持量が0.05モルより少ないと、NO_xの吸

着量が少なくなるので好ましくなく、逆に1.0モルより多いと、担体の細孔を閉塞して表面積が減少し、活性が低下することになるので、同じく好ましくない。より好ましくは、0.1～0.5モルである。

【0050】[貴金属] 本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体には、酸化還元反応を進行させるための触媒として、貴金属が担持されており、貴金属としては、Pt、Rh、Pd、AuおよびAgの1種または複数種を用いることができ、Ptが特に望ましい。その担持量はいずれの貴金属でも、担体100gに対して0.2～40gが好ましく、1～20gが特に好ましい。触媒全体の体積1リットル当たりに換算すれば、0.1g～20gが好ましく、0.5～10gがとくに好ましい。貴金属の担持量を20gより多くしても活性は向上せず、その有効利用は図れない。また、貴金属の担持量が0.1gより少ないと、実用上十分な活性が得られない。

【0051】[排ガス浄化用触媒の製造方法] 担体として用いられる前記多孔体にNO_x吸蔵材及び貴金属を担持させることで、具体的には、従来と同様に、貴金属担持法、噴霧法、スラリー混合法などを利用し、前記NO_x吸蔵材および貴金属の塩化物、酢酸塩または硝酸塩等を担持させることで、排ガス浄化用触媒は製造される。

【0052】また、本発明に係る排ガス浄化方法は、これまでに詳述した本発明の実施形態に係る排ガス浄化用触媒を、酸素過剰雰囲気（空燃比(A/F) ≥ 18 (Air/Fuel weight ratio))の排ガス中に配置して、前記排ガスに含まれるNO_xを前記NO_x吸蔵材に吸蔵させ、前記排ガスの空燃比を定期的にストイキから燃料過剰側に変動させることで、前記NO_x吸蔵材に吸蔵されたNO_xを放出させ、前記NO_xを還元浄化させるとともに亜硫酸塩や硫酸塩を分解させる排ガス浄化方法とすることができる。前記酸素過剰雰囲気の排ガスがSO_xを含有すると、一般には、NO_x吸蔵材は亜硫酸塩化または硫酸塩化し、NO_x吸蔵能を失うが、本発明に係る排ガス用触媒を使用することにより、前記燃料過剰に変動させた場合、亜硫酸塩化または硫酸塩化したNO_x吸蔵材の分解が促進され、NO_x吸蔵能を回復させることができる。これにより、前記NO_x吸蔵材のNO_x吸蔵能および貴金属の触媒能を確実に保持し、高いNO_x浄化性能、および高い耐硫黄被毒性を有する排ガス浄化方法とすることができる。

【0053】

【実施例】次に、本発明に係る排ガス浄化用触媒について、さらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例において、100℃以上で熟成する場合、“熟成工程中の()内の気圧”は、所定熟成温度における“飽和水蒸気圧”を示す。

【0054】ここで、以下の実施例で用いる担体（担体1～担体4、担体6）および比較例で用いる担体（担体

5、担体7)について、まとめて説明する。

「担体の調製」

(1) 担体1～4の調製

1リットルの水に、硝酸アルミニウム0.4molと硝酸ランタン0.01molを溶かして原料水溶液とし、この原料水溶液に25%アンモニア水83.6gを加えてpH8.8として沈殿物を得た。この沈殿物を含む水溶液を120℃(2気圧)で2時間熟成した後、遠心分離にて上澄液のみを除去し、得られた沈殿物を所定温度(400℃, 800℃, 1000℃, 1200℃)で大気中5時間焼成してアルミナ系多孔体を得た。400℃焼成品、800℃焼成品、1000℃焼成品、1200℃焼成品を、それぞれ、担体1、担体2、担体3、担体4とする。

【0055】(2) 担体5の調製

一方、細孔構造を持つアルミナ系多孔体を製造する手段として特開昭55-27830号公報、特開昭58-190823号公報、特開昭60-54917号公報等に記載の「PHスウィング法」により得られたアルミナを950℃で焼成することにより担体5を得た。

【0056】以上の方法により得られたアルミナ系多孔体は、担体1で比表面積292m²/gのγ-アルミナ(副相に相当するものとして、ペーマイト)、担体2で比表面積157m²/gのγ-アルミナ、担体3で比表 *

表1

	アルミニウム系多孔体の製造条件				得られた多孔体の物性		
	原料水溶液	沈殿生成	熟成	焼成 (5時間)	中心 細孔径 (nm)	2nm~20nm の細孔割合 (%)	多孔体を構成 する粒子のア スペクト比
担体1	硝酸アルミニウム:0.4mol 硝酸ランタン:0.01mol	25%アンモニア水:83.6g pH:8.8	120℃(2気圧) 2時間	400℃	5.7	86	3以下
担体2	同上	同上	同上	800℃	9.2	94	3以下
担体3	同上	同上	同上	1000℃	13.3	95	3以下
担体4	同上	同上	同上	1200℃	17.8	65	3以下
担体5	[pHスウィング法によるアルミナ]			950℃	10.0	67	5以上 (繊維状構造)

*中心細孔径が2nm~100nmの細孔径領域にある細孔のうち、2nm~20nmの細孔径領域にある細孔の容積の割合

【0058】(3) 担体6の調製

硝酸アルミニウム379gと、酢酸マグネシウム107gとを、イオン交換水1800ccに溶解し、25%アンモニア水650gで共沈させた。これを120℃(2気圧)で2時間熟成し、洗浄、乾燥後、大気中850℃で5時間焼成して、アルミニウムマグネシウムスピネル多孔体を調製した。

【0059】(4) 担体7の調製

マグネシア粉末(粒径0.2μm)39gとアルミナ粉末(粒径0.1μm)100gをボールミルで5時間混合し、大気中にて1000℃で5時間焼成することによ

*面積93m²/gのγ-アルミナ(副相:θ相)、担体4で比表面積40m²/gのγ-アルミナ(副相:θ相)、担体5で比表面積204m²/gのγ-アルミナであった。このようにして調製した担体1～5の「中心細孔径」および「2nm~100nmの細孔径領域にある細孔のうち、2nm~20nmの細孔径領域にある細孔の容積の割合」は、細孔分布曲線(PMI社製PMIポロメーターを使用して測定)から算出した。また、担体1～5のTEM写真(TEM像を示す写真)を観察したところ、図1の模式図に示すように、細孔が、粒子の凝集により、粒子間隙に形成された構成の多孔体となっていることを確認できた。また、TEM写真から任意に選出した50個の粒子のアスペクト比を求めたところ、うち48個(96%)の粒子のアスペクト比は、すべて3以下であった。なお、TEM写真により、担体1～4の多孔体は繊維状構造を有しないことが確認されたが、担体5の多孔体については繊維状構造が確認された。以上の「中心細孔径」、「2nm~100nmの細孔径領域にある細孔のうち、2nm~20nmの細孔径領域にある細孔の容積の割合」および「粒子のアスペクト比」の測定結果をまとめて表1に示す。

【0057】

【表1】

り、担体7を得た。

【0060】以上の方法により得られたアルミニウムマグネシウムスピネル多孔体は、担体6で比表面積95m²/g、担体7で比表面積23m²/gであった。このようにして調製した担体6および7の「中心細孔径」および「2nm~100nmの細孔径領域にある細孔のうち、2nm~20nmの細孔径領域にある細孔の容積の割合」を、前記担体1～5の場合と同様、細孔分布曲線から算出した。以上の結果をまとめて表2に示す。

【0061】

【表2】

表 2

	アルミニウムマグネシウムスピネル多孔体の製造条件				得られた多孔体の物性	
	原料水溶液	沈殿生成	熟 成	焼成(5 時間)	中心細孔径 (nm)	2nm~20nm の 細孔割合(%)
担体 6	硝酸アルミニウム : 379g 酢酸マグネシウム : 107g	25%アンモニア水 : 650g	120℃(2 気圧) 2 時間	850℃	19.5	61
担体 7	酸化アルミニウム : 100g 酸化マグネシウム : 39g	なし	なし	1000℃	110	10

* 中心細孔径が 2nm~100nm の細孔径領域にある細孔のうち、2nm~20nm の細孔径領域にある細孔の容積の割合

【0062】(実施例1)

・排ガス浄化用触媒の調製

前記(1)で調製した担体1を、ジニトロジアミノ白金硝酸溶液を使用して、Pt(2g)/担体(214g)となるようにPtを選択吸着させ、乾燥後、300℃で3時間大気焼成した。さらに、K(0.2mol)/Pt(2g)/担体(214g)となるように酢酸カリウム水溶液を使用して含浸担持させ、蒸発後300℃で3時間焼成して触媒を得た。この触媒を圧粉した後、破碎して300μm~700μmのペレット形状とすることで、実施例1の排ガス浄化用触媒を調製した。

・触媒1Aの調製

* 実施例1の排ガス浄化用触媒1gを内径約10mmの石英管にプラグ状に充填したものを耐久試験装置に配置し、表3で示されるリッチとリーンのモデルガスを30秒毎に切り換えながら、室温から600℃まで30分で昇温し、600℃で100分間保持することで、硫黄被毒耐久処理を行い、触媒1Aを調製した。なお、前記実施例1の触媒に供給した硫黄の量は、耐久試験装置に供した1gの触媒に担持されているカリウムの量に対して、モル比で2.25である。

【0063】

【表3】

表3 硫黄被毒耐久試験のガス組成(%) (触媒使用量: 1g, 流量: 1リットル/分)

モデルガス	O ₂	SO ₂	C ₂ H ₄ (%O)	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
リーン	7.7	0.096	0.45	1.43	0.48	9.6	3	平衡
リッチ	0	0.1	0.48	4.5	1.5	10	3	平衡

【0064】(実施例2)

・排ガス浄化用触媒の調製

担体1を担体2に代えた以外は、前記“実施例1”と同様にすることで、実施例2の排ガス浄化用触媒を調製した。

・触媒2Aの調製

実施例1の排ガス浄化用触媒を実施例2の排ガス浄化用触媒に代えた以外は前記“触媒1Aの調製”と同様にすることで、触媒2Aを調製した。

※・触媒2Bの調製

実施例2の排ガス浄化用触媒1gを、800℃で5時間、“リッチ4分”“リーン1分”で交互に切り換えた雰囲気下で、保持することにより、高温耐久処理を行い、触媒2Bを調製した。この場合のリーンガスの組成およびリッチガスの組成を表4に示す。

【0065】

【表4】

表4 高温耐久試験のガス組成(%) (触媒使用量: 1g, 流量: 1リットル/分)

モデルガス	O ₂	NO	C ₂ H ₄ (%O)	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
リーン (A/F=22)	6.7	0.16	0.20	0.08	0	8.4	3	平衡
リッチ (A/F=14)	0.18	0.17	0.21	0.69	0.23	8.9	3	平衡

【0066】(実施例3)

・排ガス浄化用触媒の調製

担体1を担体3に代えた以外は、前記“実施例1”と同様にすることで、実施例3の排ガス浄化用触媒を調製した。

・触媒3Aの調製

実施例1の排ガス浄化用触媒を実施例3の排ガス浄化用触媒に代えた以外は前記“触媒1Aの調製”と同様にすることで、触媒3Aを調製した。

・触媒3Bの調製

実施例2の排ガス浄化用触媒を実施例3の排ガス浄化用触媒に代えた以外は前記“触媒2Bの調製”と同様にすることで、触媒3Bを調製した。

【0067】(実施例3')

・排ガス浄化用触媒の調製

前記(1)で調製した担体3を、ジニトロジアミノ白金硝酸溶液を使用して、Pt(2g)/担体(120g)となるようにPtを選択吸着させ、乾燥後、300℃で3時間大気焼成した。さらに、K(0.2mol)/Pt(2g)/担体(120g)となるように酢酸カリウム水溶液を使用して含浸担持させ、蒸発後300℃で3時間焼成して触媒を得た。この触媒を圧粉した後、破碎して300μm~700μmのペレット形状とすることで、実施例3'の排ガス浄化用触媒を調製した。

・触媒3'Bの調製

実施例2の排ガス浄化用触媒を実施例3'の排ガス浄化用触媒に代えた以外は前記“触媒2Bの調製”と同様にすることで、触媒3'Bを調製した。

【0068】(実施例4)

・排ガス浄化用触媒の調製

担体 1 を担体 4 に代えた以外は、前記“実施例 1”と同様にすることで、実施例 4 の排ガス浄化用触媒を調製した。

・触媒 4 A の調製

実施例 1 の排ガス浄化用触媒を実施例 4 の排ガス浄化用触媒に代えた以外は前記“触媒 1 A の調製”と同様にすることで、触媒 4 A を調製した。

【0069】（比較例 1）

・排ガス浄化用触媒の調製

担体 3 を担体 5 に代えた以外は、前記“実施例 3”と同様にすることで、比較例 1 の排ガス浄化用触媒を調製した。

・触媒 1 a の調製

実施例 1 の排ガス浄化用触媒を比較例 1 の排ガス浄化用触媒に代えた以外は前記“触媒 1 A の調製”と同様にすることで、触媒 1 a を調製した。

・触媒 1 b の調製

実施例 2 の排ガス浄化用触媒を比較例 1 の排ガス浄化用触媒に代えた以外は前記“触媒 2 B の調製”と同様にすることで、触媒 1 b を調製した。

【0070】（実施例 5）

*・排ガス浄化用触媒の調製

担体 4 を担体 6 に代えた以外は、前記“実施例 4”と同様にすることで、実施例 5 の排ガス浄化用触媒を調製した。

・触媒 5 B の調製

実施例 2 の排ガス浄化用触媒を実施例 5 の排ガス浄化用触媒に代えた以外は前記“触媒 2 B の調製”と同様にすることで、触媒 5 B を調製した。

【0071】（比較例 2）

・排ガス浄化用触媒の調製

担体 4 を担体 7 に代えた以外は、前記“実施例 4”と同様にすることで、比較例 2 の排ガス浄化用触媒を調製した。

・触媒 2 b の調製

実施例 2 の排ガス浄化用触媒を比較例 2 の排ガス浄化用触媒に代えた以外は前記“触媒 2 B の調製”と同様にすることで、触媒 2 b を調製した。

【0072】以上、実施例および比較例の排ガス浄化用触媒についてまとめたものを表 5 に示す。

【0073】

【表 5】

表 5

排ガス 浄化用触媒	担体	NO _x 吸蔵材の担持量	貴金属の担持量	触媒の 種類*	K ₂ SO ₄ 粒子径(nm)	Pt 粒子径(nm)
実施例 1	アルミニウム系 多孔体(表 1 参照)	1 K(0.2mol)/担体(214g)	Pt(2g)/担体(214g)	1 A	—	—
実施例 2		2 同上	同上	2 A 2 B	9.6 —	— 1.6
実施例 3		3 同上	同上	3 A 3 B	11.1 —	— 1.8
実施例 3'		K(0.2mol)/担体(120g)	Pt(2g)/担体(120g)	3' B	—	—
実施例 4		4 K(0.2mol)/担体(214g)	Pt(2g)/担体(214g)	4 A	—	—
比較例 1		5 同上	同上	1 a 1 b	14.2 —	— 2.1
実施例 5		6 同上	同上	5 B	—	4.5
比較例 2	アルミニウムマグ ネシウムスピネル 多孔体(表 2 参照)	7 同上	同上	2 b	—	6.3

*上段は硫黄被毒耐久処理を行った排ガス浄化用触媒、下段は高温耐久処理を行った排ガス浄化用触媒

【0074】「硫酸カリウム粒子および白金粒子の粒径測定」硫黄被毒耐久処理を施した触媒 2 A、触媒 3 A および触媒 1 a について、X 線回折計 (XRD) を用いて、硫酸カリウム (K₂SO₄) 粒子の粒径を測定した。また、高温耐久処理を施した触媒 2 B、触媒 3 B および触媒 1 b、並びに、触媒 5 B および触媒 2 b について、同様に、XRD を用いて、白金 (Pt) 粒子の粒径を測定した。結果をまとめて表 5 に示す。

【0075】表 5 に示すように、排ガス浄化用触媒について“硫黄被毒耐久処理後の硫酸カリウム (K₂SO₄) の粒子径”を比較すると、担体 2 を使用した触媒 2 A、および、担体 3 を使用した触媒 3 A のほうが、担体 5 を使用した触媒 1 a よりも小さかった。すなわち、実施例の排ガス浄化用触媒は、亜硫酸塩や硫酸塩の粒成長が抑制されているものと考えられる。

【0076】また、表 5 に示すように、排ガス浄化用触媒について“高温耐久処理後の Pt の粒子径”を比較すると、アルミナ多孔体を使用した場合、担体 2 を使用した触媒 2 B および担体 3 を使用した触媒 3 B のほうが、担体 5 を使用した触媒 1 b よりも小さかった。アルミニウムマグネシウムスピネル多孔体の担体を使用した場合は、担体 6 を使用した触媒 5 B のほうが、担体 7 を使用した触媒 2 b よりも小さかった。すなわち、アルミナ系多孔体およびアルミニウムマグネシウムスピネル多孔体のいずれの場合においても、実施例の排ガス浄化用触媒は、Pt の粒成長が抑制されているものと考えられる。

【0077】「NO_x飽和吸蔵量およびリッチスパイク NO_x吸蔵量の測定」

(1) 硫黄被毒耐久処理後の排ガス浄化用触媒

触媒 1 A、触媒 2 A、触媒 3 A、触媒 4 A および触媒 1

aのそれぞれの排ガス浄化用触媒を固定床流通式の反応管に0.5g詰め、毎分3リットルのリーンガスを流通させたリーン雰囲気において、NO_xを硝酸塩として吸蔵させ、3秒間のリッチ雰囲気において、N₂などとして還元させる試験を250℃、300℃および400℃において実施した。この場合のリーンガスの組成およびリッチガスの組成を表6に示し、NO_x飽和吸蔵量およびリッチスパイクNO_x吸蔵量の測定結果を表7に示す。表7に示すように、排ガス浄化用触媒について“硫黄被毒耐久処理後の触媒性能”を比較すると、NO_xの吸蔵量を示す値として用いているNO_x飽和吸蔵量においては、各温度において、担体1～4をそれぞれ使用した触媒1A、触媒2A、触媒3Aおよび触媒4Aの排ガ*

表6 リーン、リッチパルスのガス組成(%) (触媒使用量: 0.5g, 流量: 3リットル/分)

モデルガス	O ₂	CO	H ₂	C ₃ H ₈ (%)	NO	H ₂ O	CO ₂	N ₂
リーン	6.63	0	0	0.07	0.08	3	11	79.2
リッチパルス	0	6.60	1.87	0.34	0.005	3	11	79.2

【0079】

【表7】

表7 硫黄被毒耐久処理後の排ガス浄化用触媒の

NO_x飽和吸蔵量(μmol/g)とリッチスパイクNO_x吸蔵量(μmol/g)

排ガス浄化用触媒 (表5参照) 担体内は使用担体	NO _x 飽和吸蔵量 (μmol/g)			リッチスパイクNO _x 吸蔵量 (μmol/g)		
	250℃	300℃	400℃	250℃	300℃	400℃
1A (担体1)	79.4	62.0	25.0	6.8	8.8	13.8
2A (担体2)	78.4	63.3	35.1	4.5	8.2	18.1
3A (担体3)	63.0	41.3	20.8	4.1	7.0	13.3
4A (担体4)	60.0	39.4	20.7	3.9	6.2	13.3
1a (担体5)	49.2	38.8	20.4	3.9	6.0	13.1

【0080】(2) 高温耐久処理後の排ガス浄化用触媒触媒3' B、触媒1b、触媒5Bおよび触媒2bのそれぞれの排ガス浄化用触媒を固定床流通式の反応管に0.5g詰め、毎分3リットルのリーンガスを流通させたリーン雰囲気において、NO_xを硝酸塩として吸蔵させ、3秒間のリッチ雰囲気において、N₂などとして還元させる試験を300℃、400℃、500℃および600℃において実施した。NO_x飽和吸蔵量およびリッチスパイクNO_x吸蔵量の測定結果を表9に示す。触媒3'

表8 リーン、リッチパルスのガス組成(%) (触媒使用量: 0.5g, 流量: 3リットル/分)

モデルガス	O ₂	CO	H ₂	C ₃ H ₈ (%)	NO	H ₂ O	He
リーン	4.1	0	0	0.24	0.08	0	79.2
リッチパルス	0.43	0.45	0.15	0.68	0.01	0	79.2

【0083】

【表9】

*ス浄化用触媒が、担体5を使用した触媒1aの排ガス浄化用触媒より優れていた。また、還元量を示す値として用いられているリッチスパイクNO_x吸蔵量においては、各温度において、触媒1A、触媒2A、触媒3Aおよび触媒4Aの排ガス浄化用触媒が、触媒1aの排ガス浄化用触媒より優れていた。特に、“中心細孔径が2nm～100nmの細孔径領域にある細孔のうち、2nm～20nmの細孔径領域にある細孔の割合”が70%以上の担体を有する排ガス浄化用触媒(触媒1A、触媒2Aおよび触媒3A)のNO_x飽和吸蔵量およびリッチスパイクNO_x吸蔵量は優れたものとなった。

【0078】

【表6】

Bおよび触媒1bのリーンガスの組成およびリッチガスの組成は、表6のとおりである。触媒5Bおよび触媒2bのリーンガスの組成およびリッチガスの組成は、表8のとおりである。

【0081】表9に示すように、排ガス浄化用触媒について“高温耐久処理後の触媒性能”を比較すると、アルミナ系多孔体の担体を使用した場合、NO_x飽和吸蔵量においては、300℃以外で、触媒3' Bの排ガス浄化用触媒が、触媒1bの排ガス浄化用触媒より優れていた。また、リッチスパイクNO_x吸蔵量においては、各温度において、触媒3' Bの排ガス浄化用触媒が、触媒1bの排ガス浄化用触媒より優れていた。アルミニウムマグネシウムスピネル多孔体の担体を使用した場合、NO_x飽和吸蔵量においては、担体6を使用した触媒5Bの排ガス浄化用触媒が、担体7を使用した触媒2bの排ガス浄化用触媒より優れていた。また、リッチスパイクNO_x吸蔵量においても、各温度において、触媒5Bの排ガス浄化用触媒が、触媒2bの排ガス浄化用触媒より優れていた。

【0082】

【表8】

表9 高温耐久処理後における排ガス浄化用触媒の

NO_x飽和吸蔵量(μmol/g)とリチウムイオンNO_x吸蔵量(μmol/g)

排ガス浄化用触媒 (表5参照) 括弧内は使用担体	NO _x 飽和吸蔵量 (μmol/g)				リチウムイオンNO _x 吸蔵量 (μmol/g)			
	300℃	400℃	500℃	600℃	300℃	400℃	500℃	600℃
3' B (担体3)	154.6	234.8	273.3	141.5	20.8	41.7	173.9	97.1
1 b (担体5)	156.2	184.0	129.4	48.5	19.1	37.5	105.6	41.3
5 B (担体6)	412.2	434.4	568.4	324.2	30.4	171.4	181.2	260.6
2 b (担体7)	266.1	312.3	372.1	220.9	15.4	78.2	102.7	137.6

【0084】

【発明の効果】請求項1に係る排ガス浄化用触媒によれば、NO_x吸蔵材のNO_x吸蔵能および貴金属の触媒能を確実に保持しつつ、“SO_xとNO_x吸蔵材との反応により生成される亜硫酸塩や硫酸塩の粒成長の抑制”および／または“特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長の抑制”を達成することができるので、高いNO_x浄化性能、高い耐硫黄被毒性および高い高温耐久性を有する排ガス浄化用触媒を提供できる。

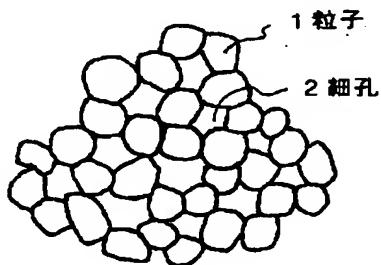
【0085】請求項2に係る排ガス浄化用触媒によれば、特に、触媒能を有する貴金属を、高分散に安定して担体に担持させることができるので、特に、高いNO_x浄化性能を有する排ガス浄化用触媒を提供できる。

【0086】請求項3に係る排ガス浄化用触媒によれば、担体には結晶面が存在し、貴金属が担体表面に移動しにくくなるので、高温下における貴金属の凝集が抑制され、特に、高いNO_x浄化性能を有する排ガス浄化用触媒を提供できる。

【0087】請求項4に係る排ガス浄化用触媒によれば、アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化鉄、セリアおよびマグネシアを有利に用いることのできる排ガス浄化用触媒を提供できる。

【0088】請求項5に係る排ガス浄化用触媒によれば、

【図1】



ば、多孔体の耐熱性や各種特性を調整することができるので、耐熱性や各種特性を調整することのできる排ガス浄化用触媒を提供できる。

【0089】請求項6に係る排ガス浄化用触媒によれば、多孔体の耐熱性を向上させることができるので、特に高い耐熱性を有する排ガス浄化用触媒を提供できる。

【0090】請求項7および請求項8に係る排ガス浄化用触媒によれば、特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長を抑制することができるので、高いNO_x浄化性能を有する排ガス浄化用触媒を提供できる。

【0091】請求項9に係る排ガス浄化用触媒によれば、排ガス中に含まれるSO_xとNO_x吸蔵材とが反応して生成される亜硫酸塩や硫酸塩の粒成長を、より確実に抑制でき、また、特に高温排気ガス中で起こる貴金属の粒成長を、より確実に抑制することができるので、特に、高いNO_x浄化性能、高い耐硫黄被毒性および高い高温耐久性を有する排ガス浄化用触媒を提供できる。

【0092】請求項10に係る排ガス浄化方法によれば、前記NO_x吸蔵材のNO_x吸蔵能および貴金属の触媒能を確実に保持しつつ、“SO_xとNO_x吸蔵材との反応により生成される亜硫酸塩や硫酸塩の分解”を促進することができるので、高いNO_x浄化性能、および高い耐硫黄被毒性を有する排ガス浄化方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

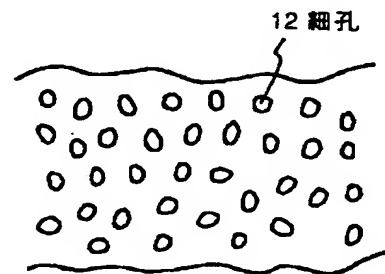
【図1】本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体として用いられる多孔体の一形態を説明する図であって、その模式図である。

【図2】本発明に係る排ガス浄化用触媒の担体として用いられる多孔体の一形態を説明する図であって、その模式図である。

【符号の説明】

- 1 粒子
2, 12 細孔

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
F 0 1 N 3/08 3/28	3 0 1	F 0 1 N 3/28 B 0 1 D 53/36 B 0 1 J 23/56	3 0 1 C 1 0 2 B 1 0 2 H 3 0 1 A
(72) 発明者 須田 明彦 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内		F タ-ム(参考) 3G091	AA02 AA12 AB06 AB09 BA07 BA11 BA14 BA15 BA19 BA39 FB10 FB11 FB12 FC08 GA20 GB01X GB02Y GB03X GB03Y GB04X GB04Y GB05W GB06W GB07W GB10X GB16X HA18
(72) 発明者 ▲高▼橋 直樹 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内			4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB05 AB07 BA01X BA03X BA07Y BA08Y BA14X BA15Y BA18X BA19Y BA30X BA31Y BA32Y BA33Y BA34Y BA36Y BA41X BB01 BB09 BB17 BC01 DA01 DA08 EA04
(72) 発明者 山本 敏生 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内			4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B BA04A BA05A BA06A BA06B BB02A BB02B BB04A BB04B BC01A BC03B BC08A BC32A BC38A BC42A BC42B BC43A BC49A BC66A BC69A BC75B CA03 CA09 DA06 EA02Y EB11 EB18Y EC14X EC14Y EC15X EC15Y EC16X EC16Y EC24 EC26 ED07 FA02 FB09 FB14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.